THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain RICARD

Sujet de la thèse: COMPOSÉS DE COORDINATION POLYNUCLEAIRES DU CHROME (III) AVEC DES AMINOPOLYACIDES

Soutenue le 25 **mai 1973** **devant la commission d'examen:**

MM. SOUCHAY Président

LEFEBVRE

QUIVORON Examinateurs

THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain RICARD

Sujet de la thèse: COMPOSÉS DE COORDINATION POLYNUCLEAIRES DU CHROME (III) AVEC DES AMINOPOLYACIDES

Soutenue le mai 1973 **devant la commission d'examen:**

MM. SOUCHAY Président

LEFEBVRE

QUIVORON Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Polyanions et Polycations Inorganiques (associé au CNRS n° 146) sous la direction de Monsieur le Professeur P. SOUCHAY.

Je tiens à lui exprimer ici toute ma profonde gratitude pour sa constante disponibilité, ses encouragements et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je suis heureux d'exprimer mes vifs remerciements et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur C. QUIVORON pour le soutien qu'il m'a apporté dans le service d'enseignement de Biochimie CB_2 et pour la participation au jury de cette thèse.

Je remercie mes camarades du laboratoire pour le climat amical dans lequel nous travaillons, en particulier Madame GRACIAN, technicienne au CNRS pour les mesures de masse molaire par ultracentrifugation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - Chélates de chrome (III) avec l'acide nitrilotriacétique 4

A - Hydrolyse de $CrL(OH_2)_2$ en milieu acide 5

B - Hydrolyse de $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ en milieu alcalin 12

C - Etude par spectroscopie infrarouge de complexes binucléaires avec ponts hydroxo 16

Bibliographie 21

CHAPITRE II - Complexes de Cr (III) et Cr (II) avec les homologues supérieurs de l'EDTA 23

I - Introduction 23

II - Existence et stabilité des complexes de Cr (III) non polymérisés préparés par chauffage en milieu acide . 24

1 - Mode opératoire 24

2 - Titrages potentiométriques 25

3 - Détermination des constantes de stabilité des complexes 26

4 - Structure possible des composés mononucléaires . 28

5 - Spectres électroniques 30

6 - Spectres I.R. 32

7 - Comportement polarographique 33

III - Complexes de Cr (III) préparés au moyen de la catalyse par Cr (II) 33

1 - Introduction 33

2 - Partie expérimentale 34

3 - Détermination des constantes de stabilité des complexes de Cr (II) 35

4 - Comportement des complexes de Cr (III) sur résine échangeuse d'anions 36

5 - Spectres électroniques 37

6 - Comportement polarographique des coordinats en présence de Cr (II) 38

IV - Chélates de Cu (II) avec l'acide hexaméthylènediaminetétraacétique 40

V - Chélates de Fe (II) et de Fe (III) avec l'acide hexaméthylènediaminetétraacétique 41

IV - Conclusion 42
Bibliographie 44

CHAPITRE III - Polymères de coordination 46
I - Réactions de polymérisation 46
A - Introduction 46
B - Préparation des chélates 48
II - Mesure des masses molaires des chélates de chrome (III) 50
A - Méthode d'étude 50
B - Principe 50
C - Mode opératoire 53
D - Résultats 55
1 - $(CrPDTA)Na_n$ 55
2 - $(CrBDTA)Na_n$ 57
3 - $(CrHDTA)Na_n$ 60
III - Evolution des composés avec le pH 62
A - Spectres d'absorption visible des polymères 62
B - Hydrolyse du polymère $(CrHDTA)Na_{13}$ 65
1 - Décomposition en milieu acide 65
2 - Hydrolyse alcaline 69

IV - Conclusion 69
Bibliographie 70

CHAPITRE IV - Chélates de Cr (III) avec l'acide hydrazinodiacétique .. 71
I - Introduction 71
II - Préparation des acides aminés 71
A - Acide hydrazinodiacétique symétrique 72
B - Préparation des N-nitrosamines et de N-nitramines 72
C - Préparation de l'acide hydrazinodiacétique dissymétrique 73
III - Etude physicochimique des hydrazines disubstituées et des dérivés nitrosés et nitrés 74
A - Etude potentiométrique 74
B - Comportement polarographique 75
C - Spectroscopie I.R. 77
Remarques 83

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552718_0013

IV - Complexes de Cr (III) avec l'acide 1,2 hydrazinodiacétique 84
A - Introduction 84
B - Etude spectrophotométrique 84
C - Préparation des composés 85
D - Etude polarographique 86
E - Spectres électroniques 87
F - Conclusion 87
Bibliographie 89

CONCLUSION 91

Cette thèse a fait l'objet des publications suivantes :

- J. Chim. Phys. 66, 1969, 1146.
- C.R. Acad. Sc. 269, 1969, 1625.
- Colloques Internationaux du CNRS n° 191, Paris 1969, 289.
- Revue de Chimie Minérale 8, 1971, 859.

INTRODUCTION

L'importance analytique des composés de coordination métal-α aminoacide a été montrée par G. SCHWARZENBACH (1) (2). Ces composés sont en général très stables et sont l'objet d'études systématiques. Outre l'intérêt théorique des propriétés chélatantes des ligandes, ces complexes participent dans presque chaque phase de l'activité biologique : formation et destruction de liaisons, échange et blocage de groupes fonctionnels, influence sur la configuration, réactions rédox.

Ces chélates métalliques possèdent une stabilité qui dépend de plusieurs facteurs :

- nature et position des groupements donneurs
- dimension du cycle chélatant qu'ils peuvent former
- nombre de cycles.

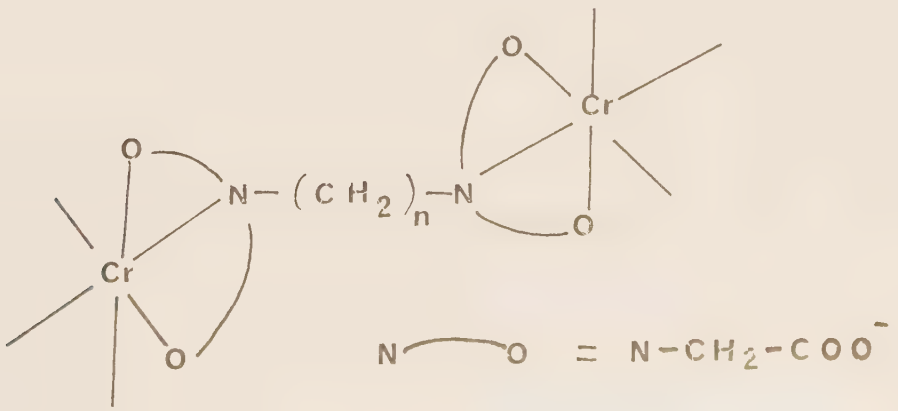
L'objet de ce travail concerne les composés de coordination du chrome III avec des aminopolyacides. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux systèmes pouvant se condenser. Le choix des coordinats est donc déterminé par la possibilité d'obtenir des composés polynucléaires avec le chrome III.

C'est ainsi que nous avons d'abord étudié les complexes de chrome III avec l'acide nitrilotriacétique $H_3(NTA)$. La coordinence six du chrome III est satisfaite par les groupements coordinateurs du ligande et par des molécules d'eau. Alors qu'en milieu acide les phénomènes sont simples, les possibilités de formation de composés polynucléaires sont accrues lors de l'alcalinisation des complexes en raison de la forte tendance coordinatrice du groupe hydroxyle. L'introduction des groupes OH se fait soit par ionisation des groupes aquo soit par déplacement du ligande. OH^- peut se coordiner à un ion métallique, on obtient alors un dérivé hydroxo, ou à deux ions métalliques ce qui conduit à une espèce cyclique stable. Dans le complexe de chrome III et d'acide nitrilotriacétique, une proportion importante des sites de coordination est occupée par le ligande

tétracoordinateur. En raison du nombre peu élevé de groupes aquo disponibles et de la lenteur des réactions, nous avons étudié successivement la formation des composés hydroxo mononucléaires et des complexes polynucléaires.

Nous avons ensuite étudié les complexes de Cr (III) et Cr (II) avec les homologues de l'E.D.T.A. $(HOOC-CH_2)_2N-(CH_2)_nN(CH_2COOH)_2$. La stabilité de ces composés dépend comme nous l'avons déjà indiqué de la dimension du cycle chélatant et décroit généralement lorsque $n > 2$, le cycle pentagonal étant le plus stable. Lorsque le coordinat renferme les centres donneurs en position telle qu'un minimum de contrainte intervienne dans la formation des cycles chélatés, on aboutit à des composés mononucléaires. Lorsque $n \geqslant 4$, chaque extrémité de la chaîne possède un comportement indépendant tricoordinateur ; outre le complexe mononucléaire, il se forme en milieu acide le complexe binucléaire. L'influence de la température et de la catalyse par le chrome II sur la formation des complexes de chrome III avec ces coordinats, ainsi que leur stabilité et leur réactivité ont été étudiés. La catalyse par Cr (II) permet de préparer des complexes de Cr (III) exclusivement mononucléaires.

Sous certaines conditions, lorsque les centres donneurs sont éloignés les uns des autres, ils se comporteront indépendamment et les centres situés à chaque extrémité se coordineront avec un atome de chrome. La coordinence de l'ion métallique est satisfaite par le groupement aminodiacétate libre $-N(CH_2COO)_2^{2-}$ d'une autre molécule de coordinat. On obtient des alternances chaine-métal ce qui conduit à des composés polynucléaires, que nous avons mis en évidence, mais dans lesquels les ponts sont constitués par une chaine carbonée. Lorsque $n \geqslant 3$, on obtient des polymères de coordination linéaires de masse molaire élevée du type :



La décomposition du polymère de Cr (III) avec le coordinat H_4(HDTA) a été étudiée. Elle est lente aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin.

La dernière partie de ce travail est consacrée à une étude physicochimique d'un coordinat particulier de la série, l'acide hydrazinodiacétique (n = 0) pour lequel nous avons montré que la substitution d'un groupement acétique à un atome d'hydrogène de l'hydrazine se faisait sur chaque atome d'azote et conduisait ainsi au dérivé symétrique. Les complexes de chrome III avec ce coordinat ont été également étudiés. Leur vitesse de formation est rapide, ce qui est inattendu. Cette réactivité s'explique néanmoins par le caractère réducteur du ligande. Celui-ci tricoordinateur, forme avec Cr (III) des complexes de composition L/M = 1 ou 2.

Les méthodes d'études utilisées au cours de ce travail sont surtout la protométrie, la polarographie et la spectroscopie visible qui permettent l'étude du comportement global des complexes formés ; composition, stabilité, réactivité. Avec l'interprétation des spectres infrarouges nous avons essayé d'étudier la nature de la liaison de coordination, covalente ou ionique. L'ultracentrifugation analytique a également été utilisée pour la détermination des masses molaires des polymères de coordination obtenus avec les homologues supérieurs de l'E.D.T.A.

Ce travail comporte quatre chapitres qui sont les suivants :

- chapitre I : chélates de Cr (III) avec l'acide nitrilotriacétique.
- chapitre II : complexes de Cr (III) et Cr (II) avec les homologues de l'E.D.T.A.
- chapitre III : polymères de coordination.
- chapitre IV : complexes de Cr (III) avec l'acide 1,2 hydrazinodiacétique.

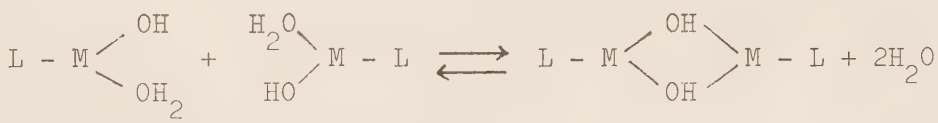
(1) G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 28, 1945, 828.

(2) G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN et F. BAUGERTER, Helv. chim. Acta 29, 1946, 811.

CHAPITRE I

CHELATES DE CHROME III AVEC L'ACIDE NITRILOTRIACETIQUE

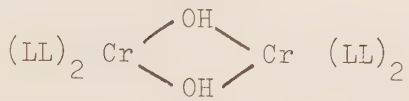
Une des plus importantes propriétés des ions métalliques aquo est leur tendance à s'ioniser en solution aqueuse. Le départ par étapes des protons des complexes aquo conduit à la formation d'une série de complexes hydroxo dans lesquels le métal est coordiné avec l'ion hydroxyle. Cependant de tels systèmes sont presque toujours compliqués par des combinaisons de deux ou plusieurs ions complexes aquo-hydroxo selon un processus appelé olation. Dans ce type de réaction décrit pour la première fois par PFEIFFER (1) et par WERNER (2) les ions hydroxyles se comportent comme des ponts entre ions métalliques donnant lieu à des structures polymères ou polynucléaires d'une façon analogue à la réaction schématique suivante :



où L désigne l'ensemble des autres groupements coordinateurs.

L'hydrolyse et la dimérisation des complexes d'aminoacides avec le fer (III) ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux (3) à (6). Notre étude a porté sur les complexes de Cr(III) et d'acide nitrilotriacétique. Le comportement des chélates de chrome renfermant une mole d'acide nitrilotriacétique par atome métallique a déjà été étudié, et les constantes de formation des complexes monohydroxo et dihydroxo sont connues (7). En outre, UEHARA et Coll. ont préparé récemment plusieurs composés dans lesquels l'acide nitrilotriacétique était soit tricoordinateur, soit tétracoordinateur (8).

Bien que le processus de condensation et de déolation des composés du type :



(LL désignant un ligande bicoordinateur).
Soit connu (9) (10) et que l'existence d'un dimère dans le cas de la glycine ne fasse aucun doute (11) (12) la possibilité de formation d'un complexe polynucléaire de chrome n'avait pas été envisagée, avec ce ligande.

A - HYDROLYSE DE $CrL(OH_2)_2$ EN MILIEU ACIDE.

1°) Méthode d'étude et calculs.

Désignons par H_3L l'acide nitrilotriacétique $N(CH_2COOH)_3$ et par L^{3-} l'ion correspondant (généralement tétracoordinateur).

L'arrangement autour de l'atome de chrome est octaédrique, et deux positions non occupées par le ligande sont occupées par des molécules de solvant. A l'état initial nous sommes en présence du complexe non chargé $\left[CrL(OH_2)_2 \right]$. Les équilibres en solution peuvent s'écrire :

$$\left[CrL(OH_2)_2\right] \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} \left[CrL(OH)_2(OH)\right]^- + H^+$$

$$K_a = \frac{\left|H^+\right| \left|\left[CrL(OH_2)(OH)\right]^-\right|}{\left|\left[CrL(OH_2)_2\right]\right|} \qquad (1)$$

$$2\left[CrL(OH_2)_2\right] \underset{}{\overset{K_D}{\rightleftharpoons}} \left[CrL(OH)\right]_2^{2-} + 2\,H^+$$

$$K_D = \frac{\left|\left[CrL(OH)\right]_2^{-2}\right| \left|H^+\right|^2}{\left|\left[CrL(OH_2)_2\right]\right|^2} \qquad (2)$$

$\left[CrL(OH)\right]_2^{-2}$ représente le chélate binucléaire.

$$2\left[Cr\,(OH)\,L\,(OH_2)\right]^- \underset{}{\overset{Kd}{\rightleftharpoons}} \left[Cr\,L\,(OH)\right]_2^{-2} + 2H_2O$$

$$K_d = K_D/K_a^2 = \frac{\left|\left[Cr\,L\,(OH)\right]_2^{-2}\right|}{\left|\left[Cr\,(OH)\,L\,(OH_2)\right]^-\right|^2} \qquad (3)$$

Une combinaison de ces équations avec les relations habituelles de conservation de la masse et d'électroneutralité donne :

$$\frac{\left|H^+\right|\left(C_{OH^-} + \left|H^+\right| - \left|OH^-\right|\right)}{\left|\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]\right|} = Ka + 2\,K_D\left|\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]\right| \qquad (4)$$

expression analogue à celle utilisée par GUSTAFSON et MARTELL (3) dans d'étude de l'hydrolyse de complexes de Fe (III).

$\left|\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]\right| = C_M - C_{OH^-} - \left|H^+\right| + \left|OH^-\right|$, C_{OH^-} est la concentration totale de K OH ajoutée après formation du composé $\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]$.

Si l'on porte les valeurs du rapport $\frac{\left|H^+\right|\left(C_{OH^-} + \left|H^+\right| - \left|OH^-\right|\right)}{\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]}$ en fonction de $\frac{2\left|\left[Cr\,L\,(OH_2)_2\right]\right|}{\left|H^+\right|}$ on obtient une droite de pente K_D qui coupe l'ordonnée pour la valeur Ka si le composé diol est présent en quantité suffisante dans la solution.

La courbe de titrage potentiométrique d'une solution de complexe dont le rapport ligande/métal est 1 c'est-à-dire $\left[L\,Cr\,(OH_2)_2\right]$ a été étudiée à l'aide de la méthode de la surface potentiométrique (13). Pour un équilibre réversible le décalage de la surface potentiométrique avec la concentration permet de connaître la variation du nombre de particules entre 2 états.

La surface potentiométrique réduite Sr est l'aire comprise entre la courbe et l'axe des ordonnées. La surface Sr est ainsi mesurée à pH constant et non à x constant. On démontre que :

$$\frac{\partial\, Sr}{\partial \log V} = \frac{N_o - N}{C} \quad \text{à pH constant}$$

$$\text{et } Sr = \log \frac{|A_o|}{|A|} - 0{,}43 \frac{\partial Sr}{\partial \log C}$$

C = concentration totale en chrome (moles/l) ; V = dilution = $\frac{1}{C}$.

N_o désigne le nombre de particules à l'état initial et A_o la concentration du complexe à l'état initial. Si ces valeurs sont connues, N et $|A|$ peuvent être calculées en tout point x de la courbe de titrage.

2°) Mode opératoire.

a) Le calcul des constantes d'équilibre a été fait à partir des résultats de mesures potentiométriques de pH de solutions du chélate Cr L $(OH_2)_2$ pour des concentrations C de 25.10^{-3}, $12{,}5.10^{-3}$ et $6{,}25.10^{-3}$ moles/l. Ces solutions ont été préparées en chauffant au reflux une demi-heure 0,026 mole d'acide nitrilotriacétique 0,026 mole de nitrate de chrome dans 150 ml d'eau ; on ajoute ensuite 3 moles de potasse par atome Cr. Après dosage de sa teneur en Cr, la solution mère ainsi obtenue est amenée aux concentrations désirées avec addition de $NaNO_3$ telle que les solutions finales soient 1 M en $NaNO_3$. Ces solutions sont titrées à 25°C par KOH 0,2 M sous azote. L'équilibre est lent à atteindre et on ne peut faire une série de mesure en un jour ; en conséquence, chacune des solutions diversement alcalinées est laissée en flacon pendant 8 jours, afin qu'elle puisse atteindre l'équilibre. Les mesures de pH ont été faites avec un appareil RADIOMETER du type "pH 4".

b) Préparation de $\left[ATN\text{-}Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\text{-}NTA\right] K_2, 4\ H_2O$: la solution mère violette, obtenue dans l'opération précédente renferme le complexe non chargé $\left[CrN(CH_2COO)_3(OH_2)_2\right]$ qui n'a pu être isolé. On ajoute une mole de potasse par atome de chrome à cette solution qui est portée de nouveau à ébullition pendant une demi-heure. La solution bleue laisse déposer par refroidissement des cristaux violets. Le composé obtenu est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Après recristallisation dans un mélange eau-alcool l'analyse donne :

	C	H	N	Cr
Calculé	21,7	3,32	4,22	15,7
Trouvé	22,1	3,89	4,68	15,4

c) De plus les complexes binucléaires de Al (III) et Co (III) ont été préparés pour leur étude par spectroscopie I.R.

Pour obtenir $Al_2 L_2(OH)_2 K_2, 4 H_2O$, dissoudre 0,05 mole de H_3L dans 100 ml d'eau contenant 0,05 mole de KOH ; ajouter 0,05 mole $Al(NO_3)_3, 9 H_2O$ puis 0,15 mole de KOH ; concentrer ensuite ; par refroidissement, on obtient le composé.

Pour obtenir $Co_2L_2(OH)_2 K_2, 4 H_2O$, dissoudre 0,05 mole de H_3L dans 50 ml d'eau contenant 0,2 mole de $KH CO_3$; ajouter 0,05 mole de $CoCl_2 6 H_2O$, puis 1 ml de H_2O_2 à 110 volumes ; par refroidissement on obtient un composé bleu.

Les compositions ont été vérifiées par analyse : Cr (III) est dosé colorimétriquement à 370 nm après oxydation en chromate avec H_2O_2 en milieu alcalin ; Al (III) est dosé par gravimétrie à l'état d'oxinate (14), précipité en milieu de pH 4 à 10 ; les éléments C,H,N, sont dosés par microanalyse.

d) Les spectres U.V. et visible ont été déterminés entre 350 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Unicam SP800 ou Beckman DK_2A. Le compartiment de cuve est thermostaté à 25°C. La valeur du coefficient d'extinction ε est donnée en l $mole^{-1}$ cm^{-1}.

e) Les polarogrammes ont été enregistrés à 20°C avec un polarographe Radiometer modèle PO_4. L'électrode de référence est une électrode au calomel et la hauteur de la colonne de mercure a été fixée à 60 cm.

3°) Résultats des mesures potentiométriques.

Si, au lieu de mesurer les valeurs du pH à l'équilibre nous les mesurons aussitôt après addition de KOH, nous obtenons une courbe de titrage "instantané" décalée vers les pH plus élevés. (nous l'avons représentée en pointillé figure 1 entre 0 et 1 équivalent).

Comme les valeurs de pH ne dépendent pratiquement pas de C, les espèces résultantes sont mononucléaires, et ne peuvent donc provenir que de l'ionisation des groupes aquo. L'examen de la courbe de titrage instantané permet d'attribuer un pK de 6,1 à la réaction simple d'ionisation.

$$\left[CrL(OH_2)_2 \right] \rightleftharpoons \left[CrL(OH)(OH_2) \right]^- + H^+ \quad \text{(Cf. éq. (1))}.$$

Solutions à l'équilibre.

Les courbes de titrage obtenues à l'équilibre présentent au contraire une zone tamponnée dans la zone de pH 5 à 6 (fig. 1, courbes en traits pleins).

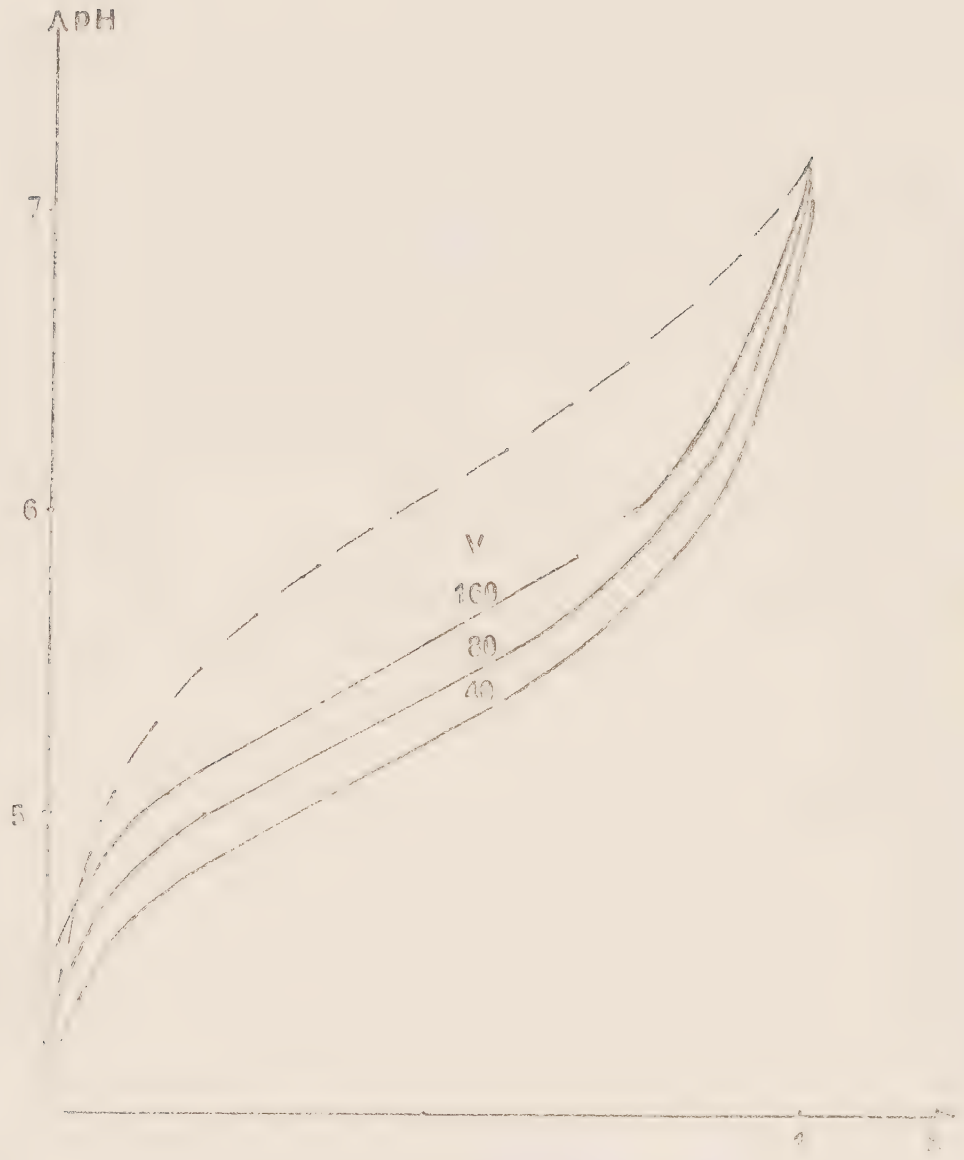


FIGURE I - 1

——— Courbes relatives à $CrL(OH)_2$ à diverses dilution V

– – – Titrage instantané V = 80 l

Elles représentent non seulement l'équilibre précédent, mais également l'équilibre d'olation (3) qui ne s'est établi que lentement. La droite correspondant à l'équation (4) et montrant la présence d'une espèce binucléaire est donnée (fig. 2) ; nous en déduisons les valeurs suivantes pour les constantes d'équilibre.

$pK_a = 6,1$ valeur obtenue également sur la courbe de titrage instantané.

$pK_D = 8,92$

$\log K_d = 2\ pK_a - pK_D = 3,28$

La mesure de la surface potentiométrique permet de plus de confirmer que dans l'équilibre d'olation, une fois celui-ci atteint, c'est l'espèce binucléaire qui se trouve en proportion prédominante. Cette mesure est faite, à pH constant, et au point d'équivalence. On utilise les données suivantes, V désignant la dilution $(\frac{1}{c})$.

pH = 7,10 (point d'équivalence)

V = (l)	40	80	160
Sr (mesurée)	-1,80	-1,65	-1,50

La pente de la tangente au point (log V = 1,90) de la courbe $S_r = f(\log V)$ est égale à $\partial S_r / \partial \log V = 0,5$.

Par suite

$$\frac{N_o - N}{C} = 0,5 \quad N_o - N = 0,625.10^{-2} \text{ et (tenant compte que } N_o = C)$$

$$N = 1,25.10^{-2} - 0,625.10^{-2} = 0,625.10^{-2} \quad \text{d'où} \quad \frac{N}{N_o} = \frac{1}{2} .$$

Le nombre de particules en x = 1 a donc diminué de moitié, il y a ainsi formation d'un complexe binucléaire à 1 OH^- par chrome. Afin de nous assurer de la valeur de cette condensation nous avons effectué une cryoscopie en milieu salin. Les ions communs à ceux du milieu salin sont inactifs cryoscopiquement. Le complexe a été préparé à partir de $Cr_2(SO_4)_3$ et de la soude. L'abaissement cryoscopique T_f dans le sulfate de sodium en présence d'une solution du complexe correspondant au premier point d'équivalence sur la courbe de titrage a donné les résultats suivants :

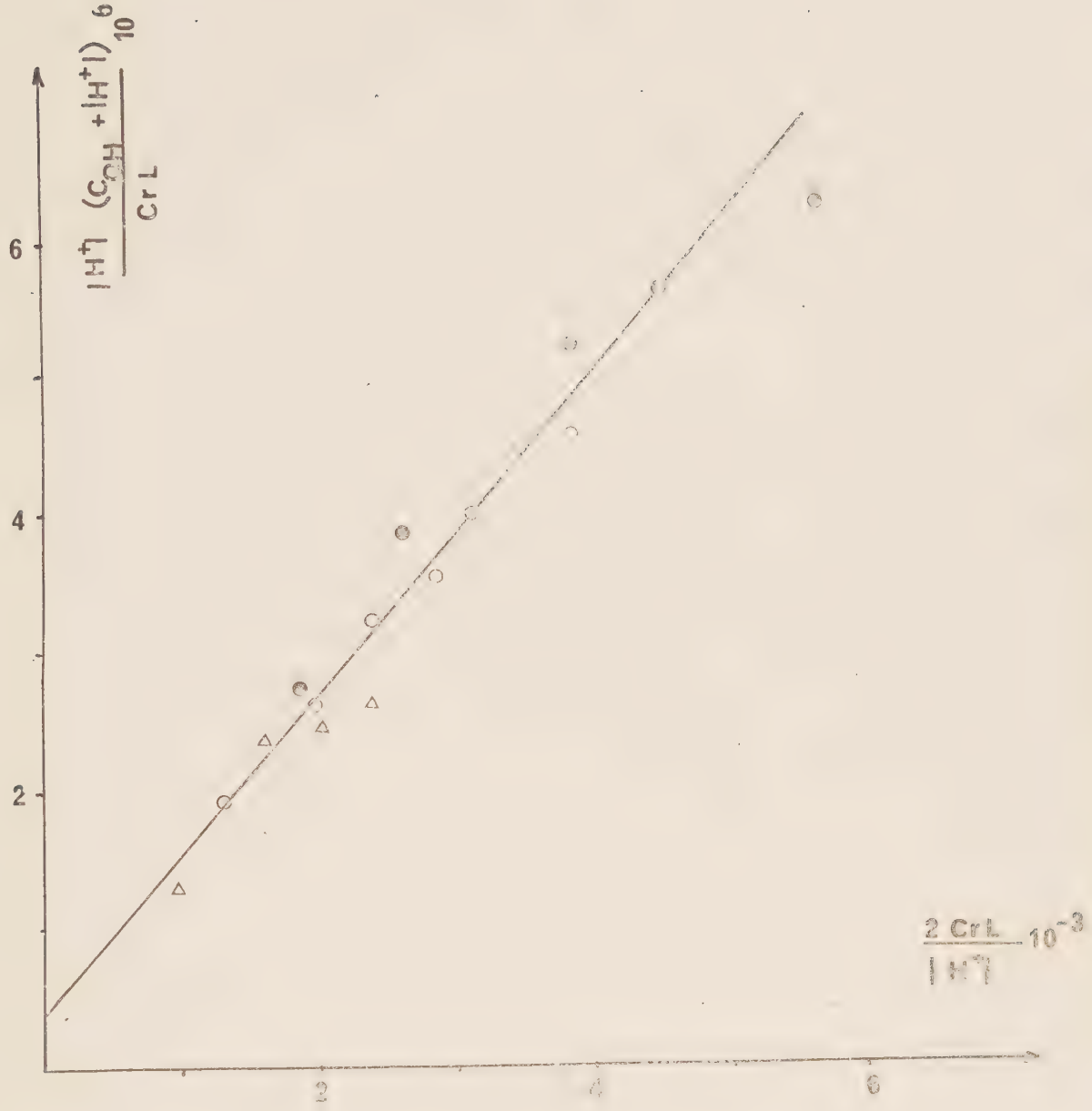


FIGURE I - 2 $CrL(OH_2)$

● $2{,}5.10^{-2}$M ○ $1{,}25.10^{-2}$M △ $0{,}625.10^{-2}$M

$$\left|Cr^{3+}\right| = 0{,}2\ M \qquad T_f = 0{,}18 \qquad \frac{N}{N_o} = \frac{0{,}18}{0{,}36} = \frac{1}{2}$$

$$\left|Cr^{3+}\right| = 0{,}1\ M \qquad T_f = 0{,}09 \qquad \frac{N}{N_o} = \frac{0{,}09}{0{,}18} = \frac{1}{2}$$

ce qui est en accord avec la formation d'un composé bicondensé.

Le complexe de départ est non chargé : il n'y a échange ni sur résine cationique ni sur résine anionique. Après addition de un OH^- par chrome une solution du complexe est retenue sur une résine anionique Dowex 1x8 50-100 mesh. De plus une électrophorèse sur papier dans un tampon phosphate de pH 6,80 montre une seule tache déplacée vers l'anode. En x = 1 la formation du composé diol $CrL(OH)_2^{2-}$ est donc prépondérante.

4°) Spectres d'absorption.

On a enregistré les spectres des solutions à l'équilibre préparées précédemment, pour une concentration en Cr (III) de $1{,}25.10^{-2}$ mole/l entre 0 et 1 équiv. de KOH par atome Cr (III). Ceux-ci montrent les deux bandes d'absorption caractéristiques des complexes octaédriques du chrome III (fig. 3). Lorsque le pH augmente elles se déplacent vers les grandes longueurs d'onde et le coefficient d'extinction molaire ε diminue. Ce déplacement est probablement dû à des symétries plus basses provoquées par des distorsions de l'octaèdre. Le tableau I donne la position en cm^{-1} des deux bandes d'absorption. La première est reliée à l'écartement des niveaux d_ε et d_γ et exprimée en terme d'énergie (15).

TABLEAU I

	$A_{2g} \longrightarrow T_{2g}$	$A_{2g} \longrightarrow T_{1g}$
x = 0 pH = 4,20 $\left[CrL(OH_2)_2\right]$	$\nu_I = 18.000\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 100$	$\nu_{II} = 24.700\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 105$
x = 1 pH = 7,10 $\left[CrL(OH)\right]_2^{2-}$	$\nu_I = 17.100\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 78$	$\nu_{II} = 24.400\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 97$
x = 1 pH = 7 $\left[CrL(OH)(OH_2)\right]^-$	$\nu_I = 17.100\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 80$	$\nu_{II} = 24.700\ cm^{-1}$ $\varepsilon = 67$

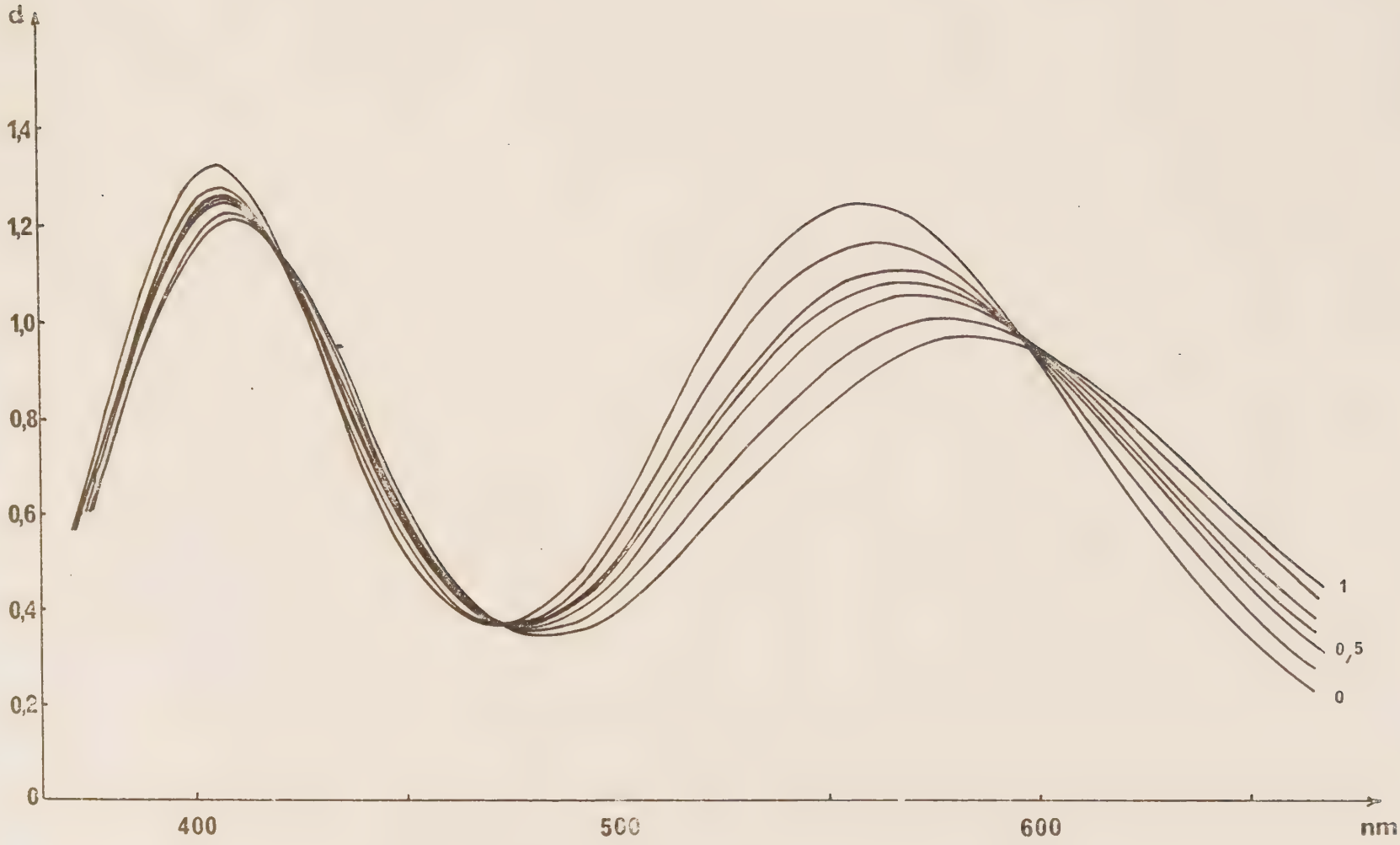


FIGURE 1 -

Absorption des solutions $CrL(OH)_2$ $12,5.10^{-3}$ M à différents rapports OH/Cr

Les courbes passent par trois points isobestiques pour les longueurs d'onde suivantes :

$\lambda = 418$ nm $\quad \varepsilon = 94$, $\quad \lambda = 472$ nm $\quad \varepsilon = 29$, $\quad \lambda = 596$ nm $\quad \varepsilon = 78$

Il n'existe donc pratiquement que deux espèces en solution, le complexe non chargé initial et le composé binucléaire $\left[CrL(OH)\right]_2^{2-}$. Ceci est confirmé par la variation linéaire de la densité optique avec le nombre d'équivalent OH^-.

5°) Etude polarographique de la cinétique de formation du dimère.

Les réactions acido-basiques simples étant très rapides, on peut admettre, d'après les observations précédentes, que le composé monohydroxo est formé instantanément et qu'il évolue ensuite par formation du dimère.

$$\left[CrL(OH_2)_2\right] \rightleftharpoons \left[CrL(OH)(OH_2)\right]^- + H^+ \quad \text{(Cf. éq. (1))}.$$

$$2\left[CrL(OH)(OH_2)\right] \rightleftharpoons \left[Cr_2L_2(OH)_2\right]^{2-} + 2H_2O \quad \text{(Cf. éq. (3))}.$$

Afin de suivre cette transformation nous avons entrepris une étude polarographique. Cela est, en effet, possible pour le complexe de chrome car le composé monohydroxo est réductible à l'électrode à goutte. Le polarogramme évolue au cours du temps et la vague de réduction disparaît par formation du dimère qui n'est probablement plus réductible.

Comme on le sait, l'ion hexahydraté $Cr(H_2O)_6^{3+}$ se réduit en deux étapes : la première correspond à la réduction Cr (III) $\longrightarrow$ Cr (II) et la seconde à Cr (II) $\longrightarrow$ Cr (0). L'ion métallique dans le complexe se réduit de la même façon (fig. 4) mais la vague de réduction se trouve très déplacée vers les potentiels négatifs.

La figure 5 permet de comparer les potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ de l'ion $Cr(H_2O)_6^{3+}$ et du composé $CrL(OH_2)_2$ pour différents pH ; $E_{\frac{1}{2}}$ est constant jusqu'à pH 5,45, au-delà, le composé monohydroxo apparaît, et $E_{\frac{1}{2}}$ est repoussé vers les potentiels plus négatifs.

Si l'on polarographie une solution de complexe aquo $CrL(OH_2)_2$ diluée dans un tampon au phosphate vers pH 7,5, (la formation du complexe monohydroxo étant rapide à ce pH), on constate que la hauteur de vague diminue avec le temps par formation du composé diol (étape lente). La vitesse

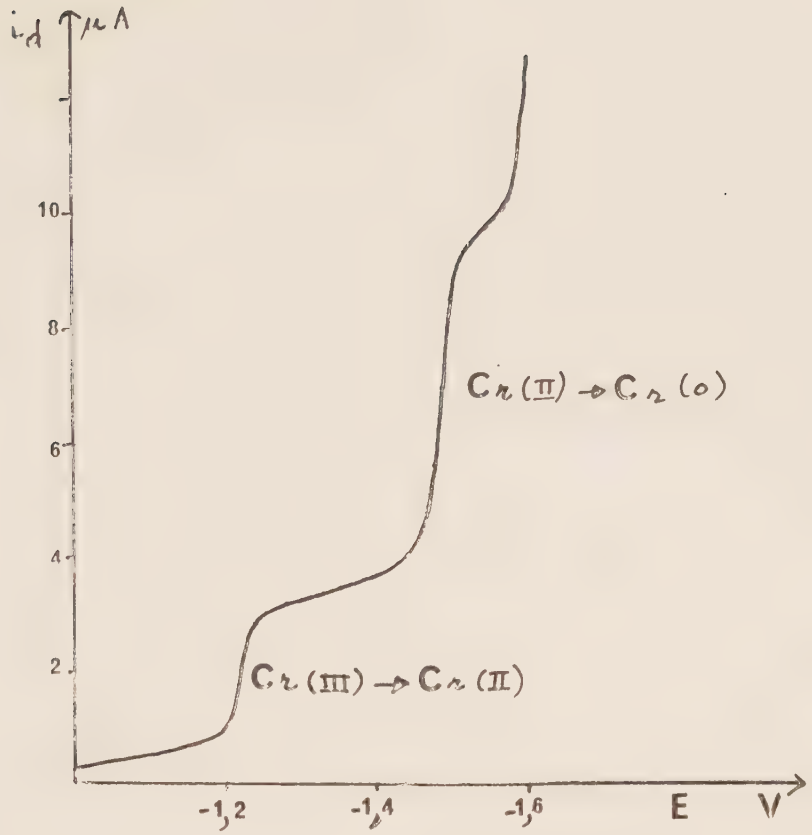


FIGURE I - 4 Polarogramme de $CrL(OH_2)_2$ en tampon acétate pH = 4,65 ($C = 10^{-3}$ M)

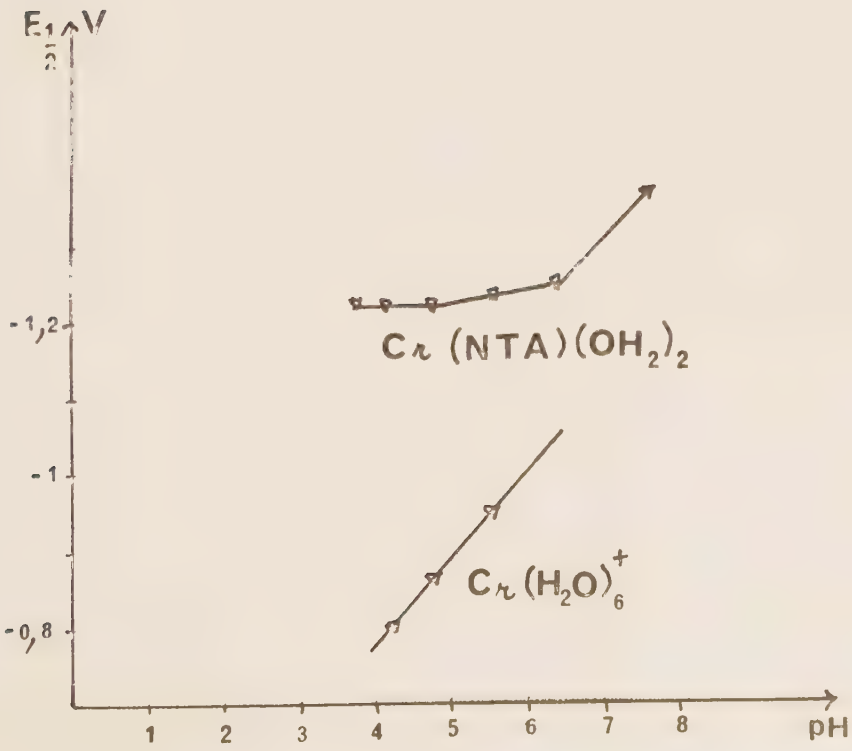


FIGURE I - 5

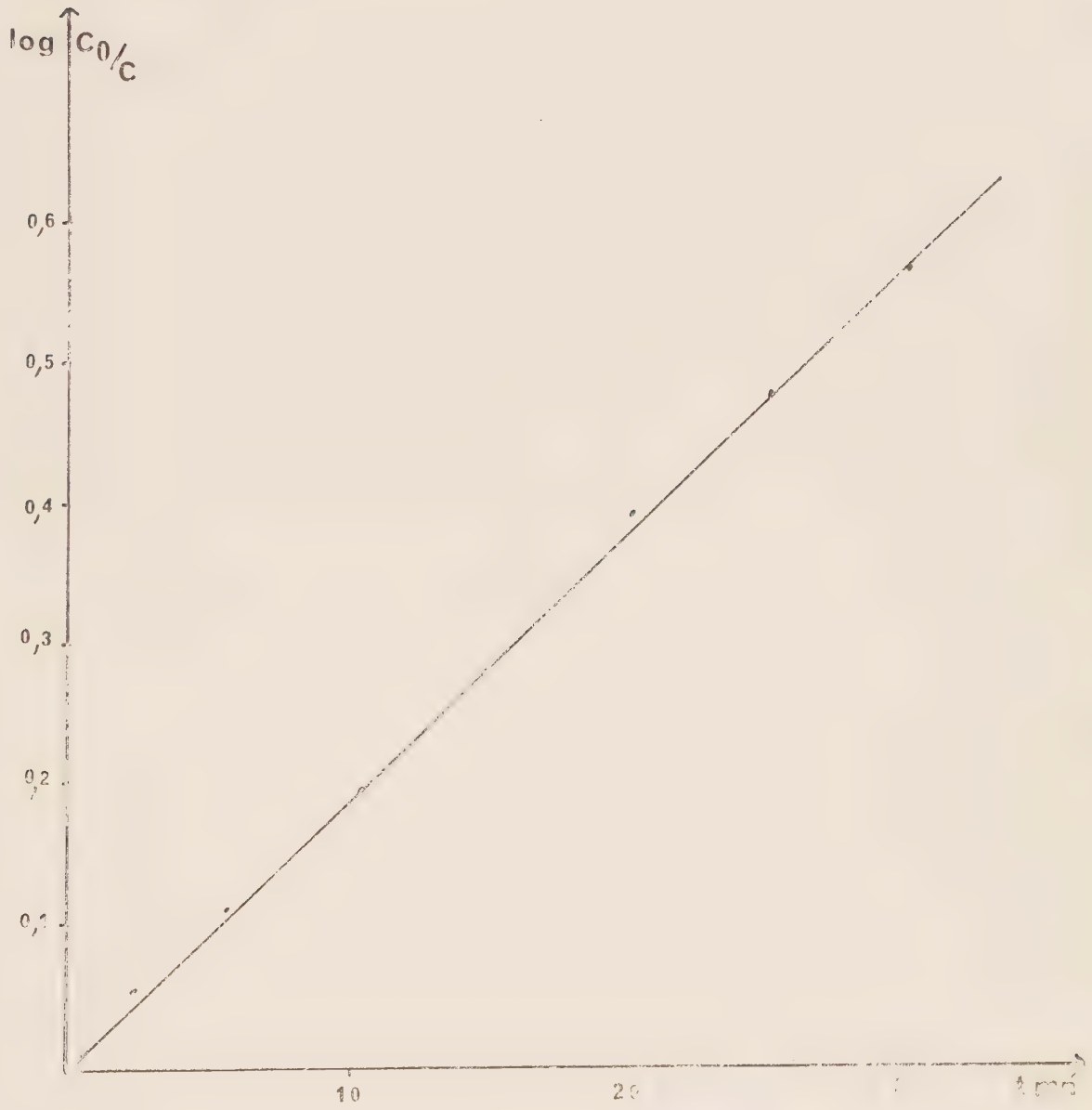


FIGURE [illegible]

de dimérisation peut être ainsi déterminée en mesurant la diminution de la hauteur de la première vague polarographique. ($E_{\frac{1}{2}} = -1,37$ V. pour la réduction Cr (III) $\longrightarrow$ Cr (II)). La vitesse est d'ordre 1 par rapport à $CrL(OH_2)(OH)^-$ comme le montre la figure 6 où est porté $\log \frac{C_o}{C} = f(t)$. La constante de vitesse est égale à 0,0444 mn^{-1}, et le temps de demi-réaction $t\ \frac{1}{2} = 15$ mn.

En se référant au mécanisme généralement admis le stade lent, qui impose son allure d'ordre 1 serait :

$$CrL(OH_2)(OH)^- \longrightarrow CrL(OH^-) + H_2O$$

suivi de la combinaison rapide de l'intermédiaire précédent avec une deuxième molécule de $CrL(OH_2)(OH)^-$ et élimination d'eau.

Ainsi, le dérivé monohydroxo évolue rapidement en espèce dicondensée, dans laquelle les liaisons entre atomes de chrome se font par ponts hydroxyle, ce qui implique le départ d'une des molécules d'eau (ou peut-être d'un groupe coordinateur de L) entourant l'atome central, pour maintenir la coordinence octaédrique du chrome.

B - HYDROLYSE DE $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ EN MILIEU ALCALIN.

1°) Action de la dilution.

Après avoir montré la formation, vers pH 7, du complexe binucléaire à 1 OH^- par chrome, nous avons étudié son comportement au-delà du premier point d'équivalence. Les courbes de titrage potentiométrique par la potasse ont été effectuées à diverses dilutions. Nous appellerons x le nombre d'équivalents de base ajoutés par atome gramme de Cr sous forme du composé étudié (2x représente donc le nombre de moles de base par mole de $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$).

Lors du titrage instantané, les courbes de titrage obtenues à diverses dilutions sont superposables, sauf à leur extrémité alcaline (fig. 7). Le dimère se comporte ainsi comme un diacide, de pK apparents voisins et égaux à 8,65 et 9,80.

Il y a départ du proton des 2 groupements μ hydroxo, et formation successive des ions

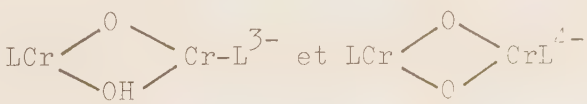


FIGURE I - 7

—— Courbes relatives à $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ à diverses dilutions V

– – Courbes de titrage instantané à diverses dilutions

Solutions à l'équilibre. Des composés du type précédent ont été isolés récemment avec le 2-2' dipyridyle et la 1-10 phénanthroline, par JOSEPHSEN et SCHÄFFER (16).

Cependant, dans le cas présent, les valeurs du pH ne se maintiennent pas, et décroissent, avec le temps, de plus, les courbes à diverses dilutions s'écartent. Un point d'équivalence net en x = 1 prouve l'existence d'un composé à 2 OH par mole $L_2Cr_2(OH)_2^{2-}$, (soit 2 OH par atome gramme de Cr au départ).

Soit S_r la surface potentiométrique réduite comprise entre les deux points d'équivalence x = 0 et x = 1, la variation $\partial S_r / \partial \log V$ lors de la dilution est faible comme le montre la figure 7.

pH = 10

$Cr_2L_2(OH)_2^-$	S_r
$12,5.10^{-3}$ M	-1,27
$6,25.10^{-3}$ M	-1,35
$3,125.10^{-3}$ M	-1,44

$$\frac{\partial S_r}{\partial \log V} = -0,26$$

d'où

$N_o - N = -1,625.10^{-3}$

soit $N = 7,875.10^{-3}$

Pour $C = 6,25.10^{-3}$ en complexe

Une décondensation du système et formation du dihydroxo en x = 1 devrait conduire à $\partial S_r / \partial \log V = -0,5$. En x = 1 le nombre de particules est $N = 7,875.10^{-3}$; il représente une valeur globale, qui est la somme d'un terme peu élevé, correspondant à une condensation, et d'un autre terme correspondant à des particules L^{3-} libérées par le dimère lors de la réaction à l'étude, ce que va montrer l'étude de l'influence de la concentration en LH^{2-}.

2°) Action de la concentration en LH^{2-}.

La mesure de la surface potentiométrique permet d'évaluer la concentration de toutes les espèces en solution à condition de connaître, dans le même milieu, la 3ème constante de dissociation apparente de H_3L, qu'on a montré être égale à $1,5.10^{-9}$ ($pK_3 \sim 8,8$).

Pour une concentration constante en complexe, si l'on ajoute du sel de potassium K_2HL (l'ion HL^{2-}) à concentrations variables, la varia-

FIGURE I - 8

Courbes relatives à V = 80 l et divers rapports

$$\frac{Cr_2L_2(OH)_2^{2-}}{|LH|^{2-}}$$

tion de la surface avec ces concentrations permet de connaître en x = 1 la concentration de HL^{2-} et par suite celle de L^{3-} à l'aide de la relation :

$$\frac{\left|L^{3-}\right|\left|H^{+}\right|}{\left|HL^{2-}\right|} = 1{,}5.10^{-9}$$

On a opéré à une concentration en complexe $6{,}25.10^{-3}$ mole l^{-1} (soit C = $1{,}25.10^{-2}$ en atome gramme de Cr (III)) ; on désigne par q le rapport :

$$\frac{\text{moles } HL^{2-} \text{ ajoutées en } x = 0}{\text{atome gramme de Cr (III)}} \ ^{*} ;$$

on trouve à pH 10 (équivalence) :

q	0,6	0,8	1	1,2
S_r	-2,07	-2,23	-2,44	-2,72

La pente de la tangente à la courbe $S_r = f(q)$ au point (-2,44, 1) est égale à -1,05.

La relation $\log \frac{\left|LH^{2-}\right|_1}{\left|LH^{2-}\right|_0} = \frac{\partial S_r}{\partial q} = -1{,}05$

permet de déterminer, pour les valeurs q = 1 et pH = 10 $\left|LH^{2-}\right|_1$, soit $1{,}115.10^{-3}$ et par suite $\left|L^{3-}\right|_1 = 1{,}765.10^{-2}$ puisque $\left|LH^{2-}\right|_0 = qC = 1{,}25.10^{-2}$.

Ainsi la concentration d'espèces $\left|LH^{2-}\right|$ et $\left|L^{3-}\right|$ libérées à pH = 10 est : $1{,}115.10^{-3} + 1{,}765.10^{-2} - 1{,}25.10^{-2} = 0{,}626.10^{-2}$.

Comme en x = 0, la concentration du dimère est $0{,}625.10^{-2}$, on déduit que la réaction de 2 moles de soude sur 1 mole de dimère, libère, lorsque l'équilibre est atteint, 1 mole de ligande.

Etat de condensation de Cr. La condensation du système peut maintenant être déterminée. Soit C la concentration totale du ligande (égale à celle de Cr si nous partons de L-Cr$\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}\!\!>$Cr - L^{2-}) et $\left|L\right|$ la concentration du

---

* En x = 0, la valeur du pH est telle que c'est l'ion LH^{2-} qui existe totalement. A pH = 10 par contre, les espèces nitrilotriacétiques sont pratiquement à l'état L^{3-}.

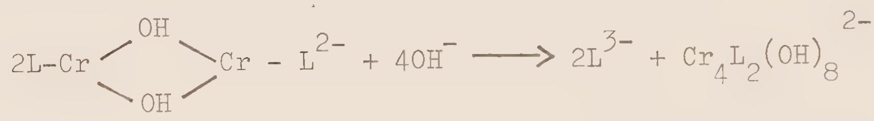
ligande libèré. La condensation de l'espèce formée à pH = 10 est égale à

$$\frac{C - |L|}{N - |L|}$$

soit, en tenant compte de la valeur de N déterminée en 1°)

$$\frac{1,25.10^{-2} - 0,626.10^{-2}}{0,7875.10^{-2} - 0,626.10^{-2}} = 3,86 \sim 4.$$

En milieu alcalin, il se forme donc un ion tétracondensé en chrome selon :



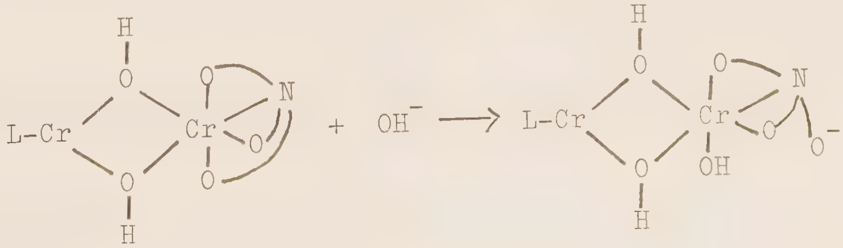
(5)

3°) Existence probable d'un autre composé.

Si nous examinons les courbes de titrage à l'équilibre entre $x = 0$ et $x = 1$, nous remarquons que jusqu'en $x = 0,25$ elles ne varient que très peu avec la dilution, ce qui indique que le nombre de particules ne varie pratiquement pas ; la libération de LH^{2-} ou L^{3-} selon la réaction (5) n'a donc pas lieu aux faibles valeurs de x. On peut le confirmer par l'examen des courbes de la fig. 8, pour lesquelles jusqu'à pH $\sim$ 8, S_r ne varie pratiquement pas avec q.

On peut alors penser que la seule réaction apparaissant à $x < 0,25$, est la formation de l'ion LCr<(O)(OH)>CrL^{3-}, mais cette partie de la courbe devrait coïncider avec la portion correspondante de la courbe de titrage instantané, alors qu'elle est plus basse.

Ainsi, le phénomène observé dans cette région, doit consommer des ions OH^-, sans libérer de particules HL^{2-} (ou L^{3-}), et en donnant autre chose qu'une espèce résultant directement de l'ionisation du dimère. Il est fort vraisemblable qu'il s'agit du processus de substitution d'un des groupes carboxylate coordiné, par OH^-, ce qui ne détache pas le ligande qui reste attaché au Cr par ses autres groupements.



(les atomes coordinants sont seuls représentés).

Une addition plus poussée d'ions OH^-, en particulier au-delà de $x = 0,5$, région où les courbes de titrage s'écartent notablement, doit coïncider

avec une deuxième substitution ; les composés dinucléaires présents s'unissent alors en composé tétranucléaire représenté dans la relation (5), avec expulsion de 1 mole L^{3-} par espèce dinucléaire.

4°) Spectres visibles.

On a enregistré, soit aussitôt, soit après équilibre les spectres de solutions à valeurs x comprises entre 0 et 1 (comme pour les courbes de titrage) : x = 0 correspond donc à $LCr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}CrL^{2-}$ et x = 1, pour une solution à l'équilibre, au complexe tétranucléaire.

Pour les solutions récentes, la position de la bande à 17.100 cm^{-1} ne varie pas lorsque x croît, mais l'ionisation des groupes OH s'accompagne d'un abaissement de l'absorption (fig. 9).

Pour les solutions à l'équilibre la position de la bande située à 24.400 cm^{-1} ne change pas. Celle à 17.100 cm^{-1} ne varie pas jusque vers x = 0,3 et l'absorption décroît linéairement (fig. 10). Au-delà, les spectres se modifient à la fois en forme et en intensités, avec absence de points isobestiques. Pour certaines fréquences, l'absorption croît, après avoir diminué.

x = 0 pH = 7	ν_I = 17.100 cm^{-1}	ν_{II} = 24.400 cm^{-1}
$Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$	ε = 78	ε = 97
x = 1 pH = 10	ν_I = 16.440 cm^{-1}	ν_{II} = 24.400 cm^{-1}
$Cr_4L_2(OH)_8^{2-}$	ε = 56	ε = 81

TABLEAU II

A titre d'exemple, nous avons représenté figure 11 l'évolution d'une solution à x = 0,8, en fonction du temps ; le spectre en x = 0 est également reproduit.

Toutes ces constatations sont en accord avec l'existence d'une espèce intermédiaire qui existerait seule avec $LCr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}CrL^{2-}$ pour $0 < x < 0,3$; au-delà le tétramère apparaitrait et subsisterait seul en x = 1. La concentration de l'intermédiaire doit donc, en fonction de x, passer par un maximum (probablement au voisinage de x = 0,5).

C - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DE COMPLEXES BINUCLEAIRES AVEC PONTS HYDROXO.

La nature des liaisons de coordination formées entre un ion métallique et les atomes d'oxygène ou d'azote a été très étudiée par spectroscopie I.R. (17). Malheureusement dans le cas des chélates d'acides aminés la position des bandes d'absorption M-O et M-N est très dis-

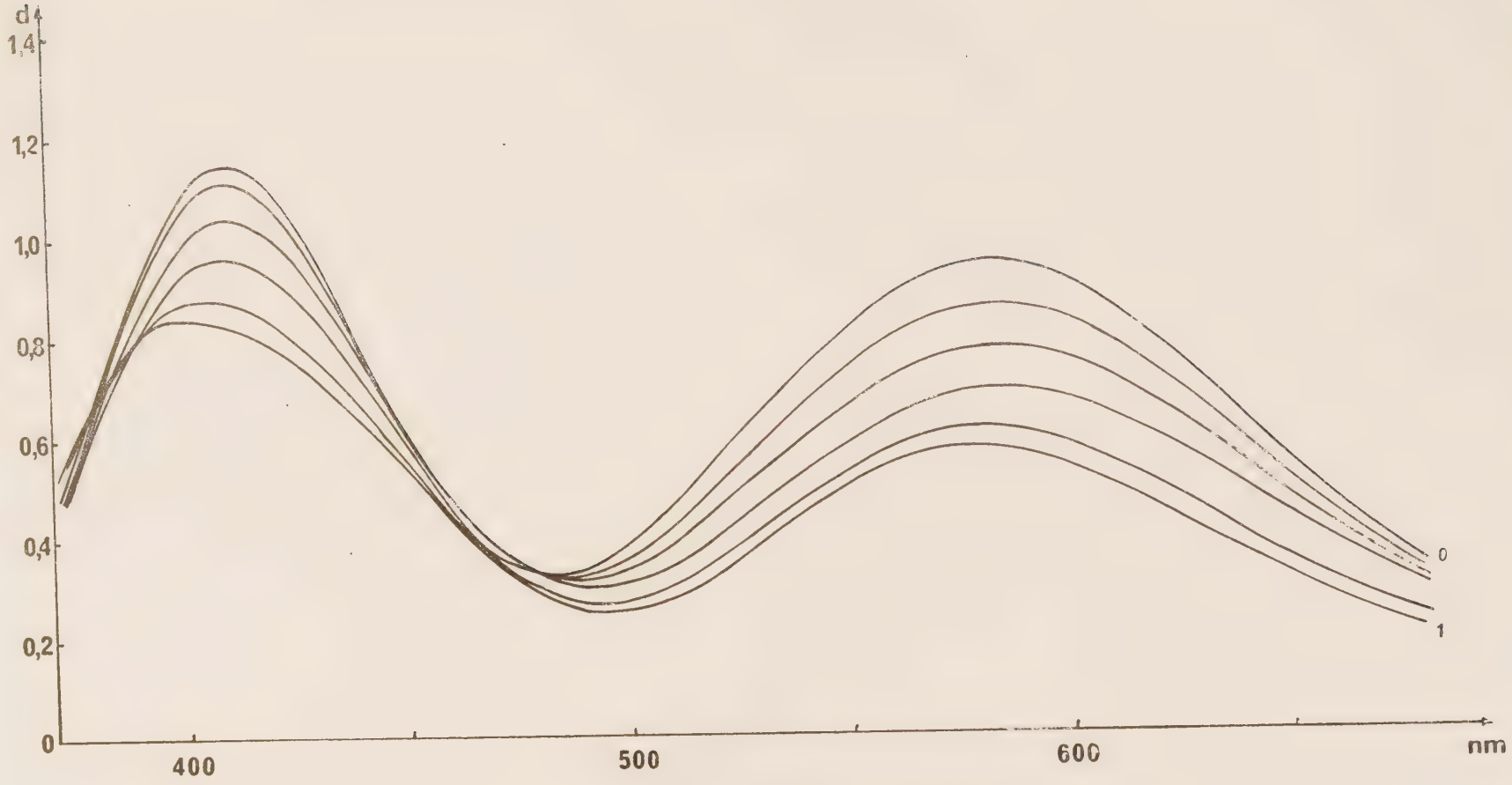
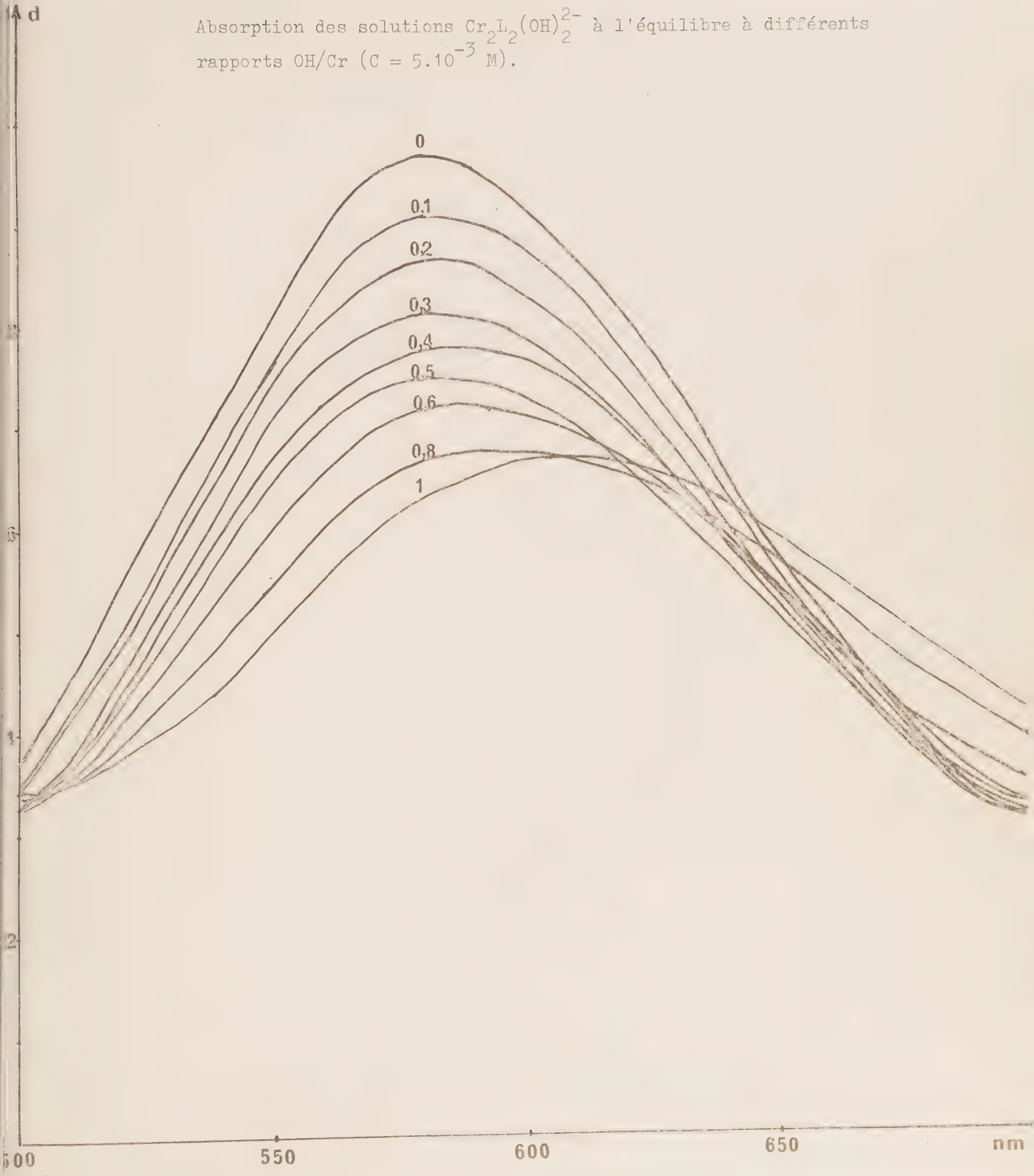


FIGURE I - 9

Absorption des solutions $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ récentes (t = 4 mn) à différents rapports $\frac{OH}{Cr}$ (C = 0,5.10^{-2} M).

FIGURE I - 10

Absorption des solutions $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ à l'équilibre à différents rapports OH/Cr ($C = 5.10^{-3}$ M).



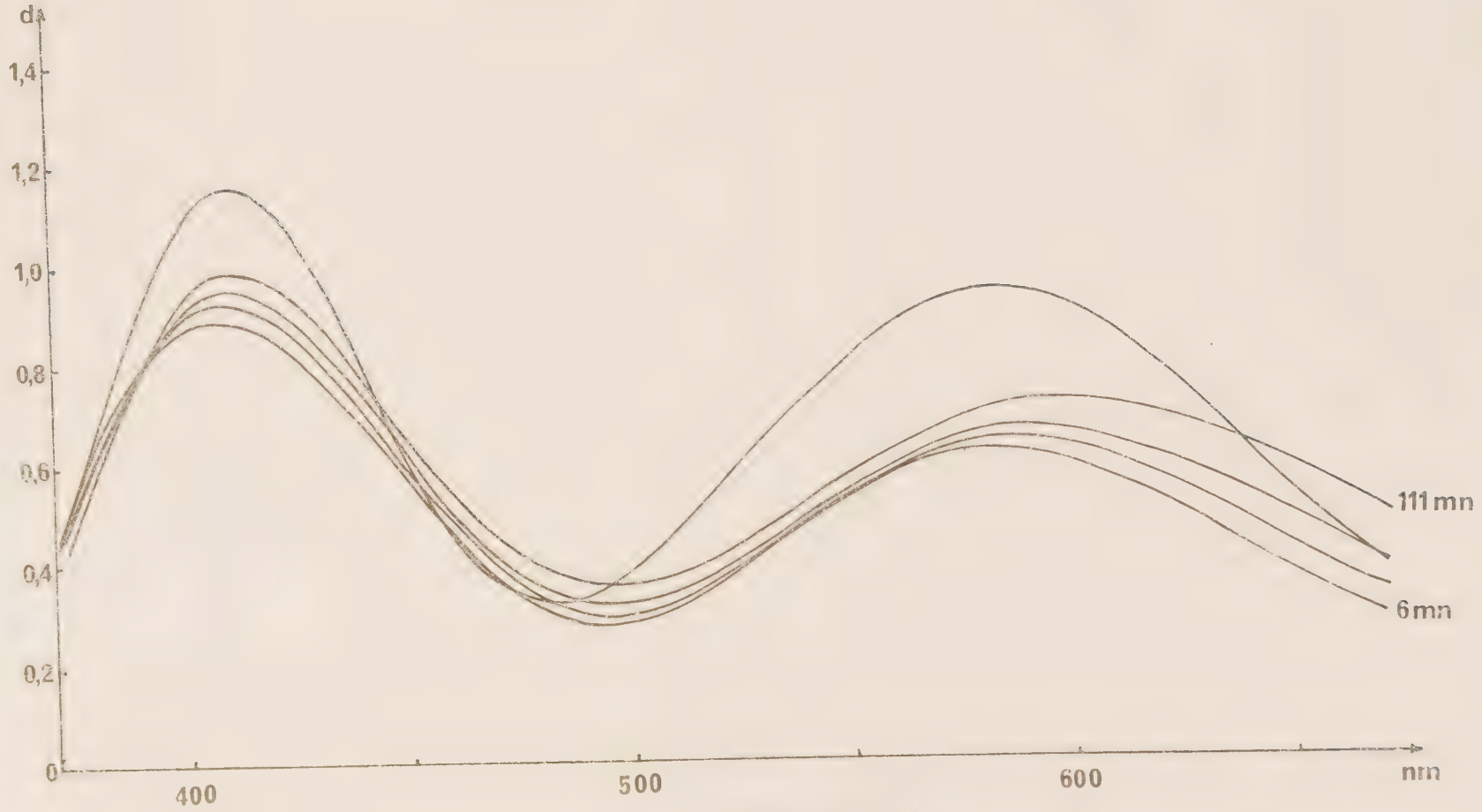


FIGURE I - 11

Evolution d'une solution $Cr_2L_2(OH)_2^{2-}$ alcalinisée (x = 0,8) en fonction du temps (C = $6,25.10^{-3}$ M).

cutée. Il existe, d'autre part, dans la littérature très peu d'informations concernant les spectres IR des complexes binucléaires avec pont hydroxo (18)(19).

1°) Conditions expérimentales.

La technique utilisée est celle de la pastille de KBr. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 125.

2°) Etude de la liaison M-O.

Le groupe carboxylate donne lieu à deux vibrations de valence $\nu_a(COO)^-$ et $\nu_s(COO)^-$ dans la région 1700 cm^{-1}-1300 cm^{-1}. Les bandes d'absorption sont très fortes et leur position est facilement déterminée.

Dans les complexes d'acides aminés la bande de valence $\nu_a(COO)^-$ est affectée par la coordination. La variation de ν_a a été beaucoup étudiée par NAKAMOTO dans les chélates de la glycine et des métaux de transition (20) et par SAWYER et Coll. (21) dans le cas de l'E.D.T.A., car la position de cette bande peut être rattachée à la nature de la liaison M-O.

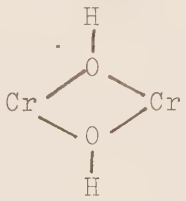
La position des maxima du massif correspondant à la vibration $\nu_a(COO)$ dans les complexes binucléaires formés avec les ions métalliques Cr(III), Al(III) et Co(III) est donnée dans le tableau III.

composé	$\nu_a(COO)^-$ cm^{-1}
$Cr_2(NTA)_2(OH)_2K_2$	1670, 1640
$Co_2(NTA)_2(OH)_2K_2$	1670, 1635
$Al_2(NTA)_2(OH)_2K_2$	1690, 1680, 1650

TABLEAU III

Il apparaît que ces bandes sont déplacées considérablement vers des fréquences plus élevées si l'on compare avec la bande correspondante du sel trisodique située à 1590 cm^{-1} (22). Les liaisons Cr-O, Co-O et Al-O sont essentiellement covalentes. La liaison Al-O possède un caractère covalent plus marqué que les deux autres. Un résultat semblable a été obtenu dans le cas du complexe d'acide nitrilotriacétique avec Al(III) (23).

Pour un système non linéaire M<X>M, il existe trois vibrations fondamentales : ν_1 (vibration de valence symétrique), ν_2 (vibration de déformation), ν_3 (vibration de valence asymétrique). Les fréquences des vibrations sont telles que $\nu_3 > \nu_1$. Seul ν_3 est observable dans le domaine étudié ici 4000 cm^{-1} - 300 cm^{-1}. En considérant une symétrie D_{2h} pour les chélates binucléaires de Cr(III) avec un pont hydroxo, on attend une bande d'absorption située vers 500 cm^{-1} (18)(24) et attribuée à la vibration de valence ν_{Cr-O} du pont



et à la vibration ν_{Cr-O} du groupement acétate.

Dans les composés binucléaires $\left[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}\right]Cl_5$ et $\left[Cr_2(OH)(NH_3)_9(OH)\right]Cl_4$, la vibration ν_3 est attribuée par W.P.GRIFFITH et D.J. HEWKIN (19) à la bande située respectivement à 569 cm^{-1} et 557 cm^{-1}.

Le tableau IV donne la position de la vibration ν_3 des chélates de Cr(III), Co(III) et Al(III) avec l'acide nitrilotriacétique.

	ν_3 cm^{-1}
Cr(III)	515
Co(III)	535
Al(III)	550

TABLEAU IV

3°) Etude de la liaison M-N.

Lorsqu'il y a formation des liaisons de coordinence mettant en jeu les atomes d'oxygène ou d'azote, les valeurs des fréquences ν_{CH} augmentent avec le degré de covalence de ces liaisons (25). Pour les complexes étudiés ν_{CH} varie peu d'un composé à l'autre et il est difficile d'en tirer des conclusions.

La position de la bande ν_{C-N} est une mesure indirecte du caractère covalent de la liaison M-N. Y. TOMITA et K. UENO (26) ont montré que ν_{C-N} diminue lorsque la constante de stabilité des complexes de l'acide nitrilotriacétique avec des métaux bivalents augmente. Dans les complexes

étudiés on observe entre 1050 et 1150 deux bandes attribuées à ν_{C-N} : Al > Cr > Co. La position des bandes d'absorption ν_{C-N} est en accord avec le comportement chimique connu pour ces métaux.

Il y a beaucoup de divergences entre les auteurs sur la position de la vibration de valence ν_{M-N} dans les chélates d'acides aminés mais elle est très certainement située dans la région 400-550 cm^{-1} (27). La bande de forte intensité observée dans la région 400-450 cm^{-1}, absente dans le spectre du ligande, est attribuée à la vibration de valence ν_{M-N}. Il est probable cependant que la vibration ν_{M-O} apparaisse également dans cette région.

Le tableau V donne le nombre d'ondes, l'intensité relative et l'attribution des bandes d'absorption des complexes de Cr (III), Co (III) et d'Al (III) entre 4000-400 cm^{-1}.

$\left[Cr_2(NTA)_2(OH)_2\right] K_2, 4 H_2O$

3410 mL (νOH_2), 3200 FL, 2990 f ($\nu_a CH_2$), 2920 f ($\nu_s CH_2$), 1670 tF ($\nu_a COO^-$), 1640 tF ($\nu_a COO^-$), 1610 tF (δOH_2), 1450 f (δCH_2), 1415 tf, 1380 tF ($\nu_s COO^-$), 1350 m, 1340 f (ωCH_2), 1330 e, 1310 f, 1300 e, 1280 f, 1260 m (ν_s C-O + δO - C = O + $\rho t CH_2$), 1210 m, 1100 f (ν_{C-N}), 1085 m (ν_{C-N}) 1030 m, 995 m, 965 m, 935 e, 915 e, 900 tF, 740 F (δCOO^-), 625 m ($\rho W COO^-$), 605 tf, 570 f, 530 e, 515 tF (Cr - O de OH + Cr - O de - CH_2 - COO^-), 405 F ($\nu_{Cr-N} + \nu_{Cr-O}$), 390 f, 360 f (δ O-C = O), 330 f, 310 f.

$\left[Co_2(NTA)_2(OH)_2\right] K_2, 4 H_2O$

3300 FL (νOH_2), 2990 m ($\nu_a CH_2$), 2950 m ($\nu_a CH_2$), 2920 m ($\nu_s CH_2$), 2850 f ($\nu_s CH_2$), 1680 ep, 1670 m ($\nu_a COO^-$) 1635 TF, ($\nu_a COO^-$), 1610 TF (δOH_2), 1455 m (δCH_2), 1385 TF ($\nu_s COO^-$), 1360 f, 1330 m ($\rho W CH_2$), 1315 f, 1265 f ($\rho t CH_2 + \nu_s$ C-O + δO - C), 1095 m, (ν_{C-N}), 1075 m (ν_{C-N}), 1005 F, 965 f, 950 f, 925 ep, 905 TF, 755 TF (δCOO^-), 630 m ($\rho W COO^-$), 610 f, 560 F, 535 F (Co-O de OH + Co-O de CH_2-COO^-), 520 m, 450 m, 445 m, 425 F (νCo-N + νCr-O), 405 f, 375 m (δ O-C = O), 340 m, 320 f.

TABLEAU V

$\left[Al_2(NTA)_2(OH)_2\right]K_2,\ 4H_2O$

3250 FL (νOH_2), 2990 m ($\nu_a CH_2$), 2920 m ($\nu_s CH_2$), 2900 f ($\nu_s CH_2$), 1680 TF ($\nu_a COO$), 1650 ($\nu_a COO^-$), 1620 (δH_2O) 1455 f (δCH_2) 1385 F ($\nu_s COO^-$), 1365 m, 1340 m ($\rho W CH_2$), 1310 F, 1280 m, 1260 F ($\rho t CH_2 + \nu_s CO + \delta O - C = O$), 1205 m, 1115 m ($\nu$ C-N), 1095 m (ν C-N), 1065 F, 1000 F, 970 m, 940 f, 920 F ($\nu_s CO + \delta O - C = O$) 900, 880 ep, 750 F ($\delta COO^-$), 740 F, 630 m ($\delta COO^-$), 595 TF, 570 f, 550 TF (Al-O de OH + Al-O de $-CH_2 - COO^-$), 540 F, 525 f, 510 f, 450 TF, 430 F (ν Al-N + ν Al-O), 375 m, 350 TF ($\delta O - C = O$), 340 f.

TABLEAU V (suite)

La position des bandes d'absorption ν_{M-O} et ν_{M-N} est très discutée. Cependant l'étude des vibrateurs νCOO^- et νC-N montre que le caractère covalent des liaisons M-O et M-N diminue : Al > Cr > Co.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. PFEIFFER, Z. Anorg. Chem. 29, 1901, 107, 56, 1907, 261.

2 - A. WERNER, Ber. 40, 1907, 2113.

3 - R.L. GUSTAFSON et A.E. MARTELL, J. Phys. Chem., 67, 1963, 576.

4 - H. SCHUGAR, C. WALLING, R.B. JONES et H.B. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1967, 3712.

5 - H.J. SCHUGAR, A.T. HUBBARD, F.C. ANSON et H.B. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1969, 71.

6 - A.D. GILMOUR, J.K. CASSIDY et A. Mc. AULEY, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2847.

7 - G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN, Helv. Chem. Acta 31, 1948, 331.

8 - A. UEHARA, E. KYUNO et R. TSUCHIYA, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1967, 2317.

9 - D.M. GRANT et R.E. HAMM, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1956, 306, 80, 1958, 4166.

10 - S.D. WOLCOTT et J.B. HUNT, Inorg. Chem. 7, 1968, 755.

11 - L.M. VOLSHTEIN, C.R. Acad. Sc., U.R.S.S. 48, 1943, 105 Dokl Akad. Nauk. S.S.S.R. 48, 1945, 111.

12 - N.ISRAILY,Thèse de Doctorat d'Université, Montpellier, 1962.

13 - a) J. LEFEBVRE, J. Chim. Phys. 54, 1957, 553.

b) P. SOUCHAY et J. LEFEBVRE, Equilibres et réactivité des complexes en solution (Masson et Cie, Paris 1969).

14 - G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique (Masson et Cie, 1961).

15 - C. PHILLIPS et R. WILLIAMS, Inorg. Chem.vol. 2,p. 369 (Oxford, 1966).

16 - J. JOSEPHSEN et C.E. SCHAFFER, Acta Chem. Scand. 24, 1970, 229.

17 - K. NAKAMOTO, Infrared spectra of Inorganic and coordination Compounds. (John Wiley - Sons, 1963).

18 - J.R. FERRARO, R. DRIVER, W.R. WALKER et W. WOZNIACK, Inorg. Chem. 6, 1967, 1586.

19 - W.P. GRIFFITH et D.J. HEWKIN, J. Chem. Soc. A, 1966, 472.

20 - K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO et A.E. MARTELL, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, 4528.

21 - D.T. SAWYER et J.M. Mc KINNIE, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, 4191.

22 - A. NOVAK, M. COTRAIT et J. JOUSSOT DUBIEN, Bull. Soc. Chim., 1965, 536.

23 - A.I. GREGOR'EV, N.D. MITROFANOVA et L.I. MARTYNENKO, Russian Journal of Inorg. Chem., 10, 1965, 766.

24 - R.G. INSKEEP et M. BENSON, J. Inorg. Nucl. chem. 20, 1961, 290.

25 - A.I. GRIGORYYEV, Nature et propriétés des liaisons de coordination, C.N.R.S., Paris 1970, p. 217.

26 - Y. TOMITA et K. UENO, Bull. chem. Soc. Japan 36, 1963, 1069.

27 - D.M. ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold 1967.

CHAPITRE II

COMPLEXES DE Cr (III) et Cr (II) AVEC LES HOMOLOGUES SUPERIEURS DE L'E.D.T.A.

I - INTRODUCTION.

La stabilité de grands cycles chélatés par divers ions métalliques divalents a ét envisagée notamment pour les homologues supérieurs de l'E.D.T.A. $(HOOC-CH_2)_2-N(CH_2)_nN-(CH_2COOH)_2$ en utilisant des mesures potentiométriques ou calorimétriques (1) à (3). Les complexes formés avec un coordinat de cette série, l'acide hexaméthylènediaminetétraacétique $H_4(HDTA)$ (n = 6) ont été étudiés en solution par des méthodes variées (4) à (11), ainsi que la synthèse de complexes de Co (II), Ni (II) et Cu (II) (12).

La stabilité des composés de coordination avec les homologues supérieurs de l'E.D.T.A. décroit généralement lorsque $n > 2$, le cycle pentagonal étant le plus stable. Lorsque $n \geqslant 4$ on peut former en milieu acide les complexes ML et M_2L ; dans ce cas chaque extrêmité de la chaine possède un comportement indépendant tricoordinateur. Dans le complexe ML le coordinat est potentiellement hexacoordinateur, mais la formation des grands cycles chélatés étant défavorisée, L se comportera comme un ligande tricoordinateur. La coordinence de l'ion métallique est alors satisfaite suivant les conditions soit par des molécules d'eau, soit par le groupement iminodiacétate libre d'une autre entité ML, ce qui conduit alors à des espèces polymérisées $(ML)_n$ étudiées dans le chapitre III.

L'influence de la température et de la catalyse par le chrome II sur la formation des complexes de chrome III avec les homologues de l'E.D.T.A. seront examinés successivement. Puis l'étude de la complexation par les ions divalents tels Cu (II) et Fe (II) qui ont en général un comportement voisin du Cr (II) sera envisagée succintement.

II - EXISTENCE ET STABILITE DES COMPLEXES DE Cr (III) NON POLYMERISES PREPARES PAR CHAUFFAGE EN MILIEU ACIDE.

Nous avons effectué les titrages des chélates de Cr (III) avec les homologues de l'E.D.T.A. pour lesquels n = 4 et 6.

1°) Mode opératoire.

a) Préparation des coordinats aminopolycarboxyliques.

Les différents coordinats ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature (13) (14) (15) par condensation du monochloracétate de sodium en milieu faiblement alcalin sur la diamine primaire correspondante.

$$H_2N\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_2 + 4\ Cl\text{-}CH_2\text{-}COONa \xrightarrow{NaOH}$$

$$(NaOOC\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}(CH_2)_n N(CH_2\text{-}COONa)_2 + 4\ NaCl + 2\ H_2O$$

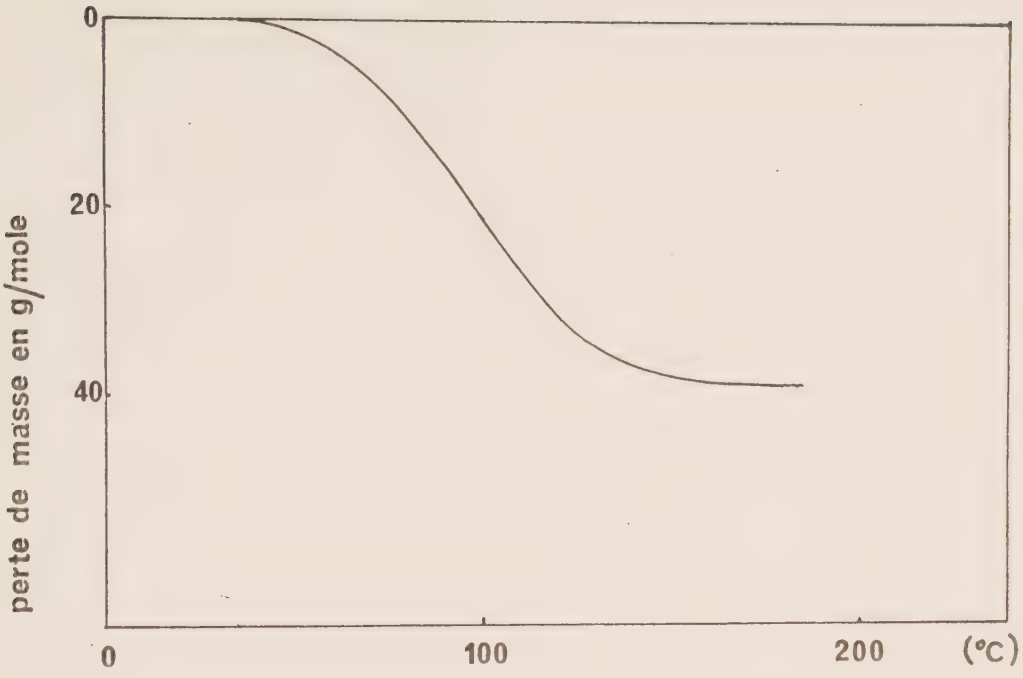
Les acides butanediaminetétraacétique H_4(BDTA) et hexanediaminetétraacétique (H_4HDTA), peu solubles dans l'eau, sont préparés par acidification du mélange réactionnel.

L'acide propanediaminetétraacétique (H_4PDTA) très soluble dans l'eau est obtenu après séparation du sel de baryum puis acidification de ce dernier par H_2SO_4.

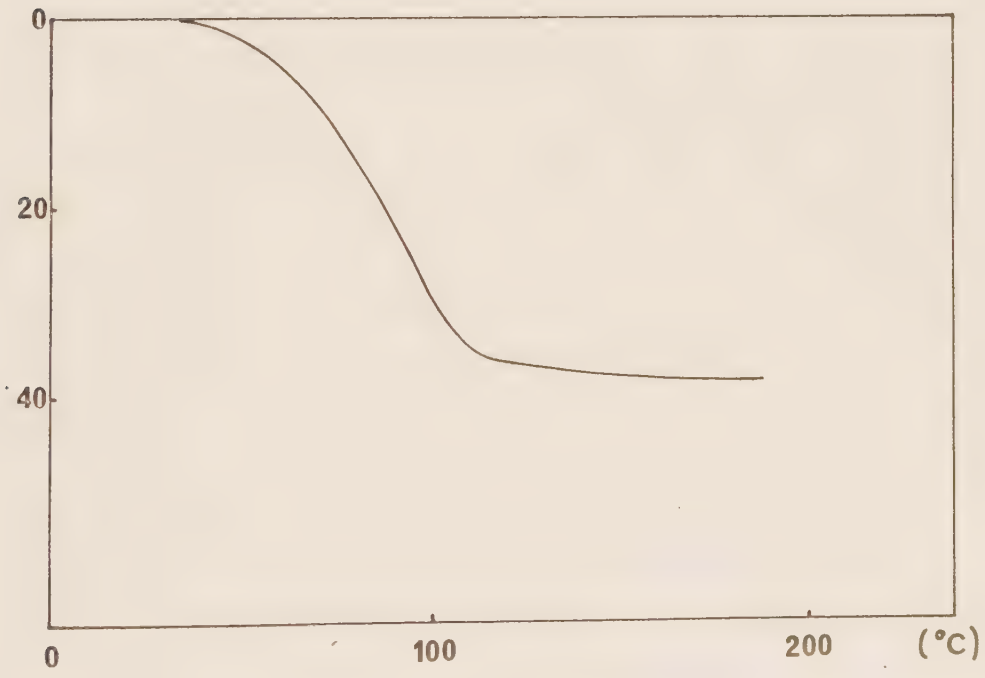
b) Préparation des solutions de départ.

Le chélate de composition L/M = 1 est préparé à partir d'une solution contenant 10^{-3} mole de coordinat H_3Na(HDTA) et 10^{-3} mole de $Cr(NO_3)_3$. On complète au volume désiré par addition de NaCl de telle sorte que les concentrations en Cr (III) et NaCl soient respectivement 10^{-2}M et 10^{-1} M. La formation du complexe étant lente à température ordinaire, il est nécessaire de chauffer ; cependant, pour éviter la formation d'espèces polymères, favorisée par l'élevation de température, on opère à 35°C pendant 20 jours pour atteindre l'équilibre. Les solutions de chélate d'acide butanediaminetétraacétique (H_4BDTA) et de Cr (III) sont préparées de même ; l'équilibre est atteint au bout de 10 jours.

Les solutions du chélate HDTA-Cr (III) de composition L/M = $\frac{1}{2}$ sont préparées par mélange de 10^{-3} mole de coordinat H_3Na(HDTA) et 2.10^{-3} mole de $Cr(NO_3)_3$, porté à ébullition pendant 30 mn puis ajusté au volume désiré.



$CrH(BDTA), 2\ H_2O$



$CrH(HDTA), 2\ H_2O$

FIGURE II - 1

Analyse thermogravimétrique des complexes protonés.

c) Complexes protonés CrHL.

Porter à ébullition 30 ml d'une solution contenant 5.10^{-3} moles de coordinat et 5.10^{-3} moles de $Cr(NO_3)_3$. Après 30 mn refroidir puis ajouter 15.10^{-3} de moles de soude. Au bout de quelque temps il apparaît un composé très peu soluble dans l'eau (solubilité inférieure à 5.10^{-4} Ml^{-1}) qui donne à l'analyse :

	C	H	N	Cr
calculé pour $CrH(HDTA)2\ H_2O$	38,8	5,77	6,47	12
trouvé	39,05	5,88	6,30	11,7
calculé pour $CrH(BDTA)2\ H_2O$	35,6	5,2	6,9	12,8
trouvé	35,38	5,38	6,77	12,5

L'analyse thermogravimétrique (fig. 1) montre la perte de deux molécules d'eau vers 120°C.

2°) Titrages potentiométriques.

On a opéré à 20°C et à force ionique 0,1 M NaCl.

a) Solutions de composition L/M = 1.

Les courbes de titrage instantané sont représentées figures 2 et 3. Elles sont comparables ; on observe pour chaque complexe (HDTA - Cr (III) ou BDTA - Cr (III)) un saut de pH pour 3 équivalents de base par mole de ligande, suivi d'une zone tamponnée terminée par un point d'inflexion pour 4 équivalents correspondant à la formation du complexe mononucléaire CrL^-. Le premier saut de pH correspond à la neutralisation de 3 protons du ligande par formation d'un complexe protoné CrHL. Il faut noter que ce point d'inflexion se trouve décalé si les solutions sont préparées par chauffage à ébullition ; le décalage augmente avec la dilution et avec la quantité d'ions OH^- introduits lors de la préparation du complexe. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'espèces polymères, favorisées par le chauffage et l'élèvation de pH.

b) Solutions de composition L/M = $\frac{1}{2}$.

Lorsque deux moles de Cr (III) sont combinées au coordinat H_4(HDTA) la courbe de titrage (fig. 2) montre que tous les protons du

FIGURE II - 2

Courbes protométriques du système Cr^{3+} - H_4(HDTA) à

FIGURE II - 3

Courbes protométriques du système Cr^{3+} - H_4(BDTA) à 20°C et NaCl 0,1 M

ligande sont neutralisés en une seule étape. On observe une zone tamponnée vers pH 2,5 terminée par un saut de pH pour 4 équivalents de base par mole de ligande. La compétition entre les protons et l'atome de chrome est en faveur du chrome, l'ion métallique étant coordiné à chaque groupement iminodiacétate de la molécule. Il y a ainsi formation de l'espèce cationique Cr_2L^{2+} avec libération de 4 protons suivant l'équilibre :

$$2\ Cr^{3+} + LH_4 \rightleftharpoons Cr_2L^{2+} + 4\ H^+$$

Pour le complexe $\frac{1}{2}$ on s'attend à une diminution de stabilité BDTA < HDTA. Dans le cas du ligande H_4(BDTA), l'existence des deux complexes $\frac{1}{2}$ et 1/1 dans le même domaine de pH modifie l'allure de la courbe de titrage et on observe un saut de pH pour x = 3,7.

3°) Détermination des constantes de stabilité des complexes.

a) Complexes mononucléaires.

Les constantes de stabilité des complexes sont calculés en tenant compte des équilibres suivants :

$$CrHL \rightleftharpoons CrL^- + H^+ \qquad K^H_{MHL} = \frac{|CrL^-|\ |H^+|}{|CrHL|}$$

$$Cr^{3+} + HL^{3-} \rightleftharpoons CrHL \qquad K_{MHL} = \frac{|CrHL|}{|Cr^{3+}|\ |HL^{3-}|}$$

$$Cr^{3+} + L^{4-} \rightleftharpoons CrL^- \qquad K_{ML} = \frac{|CrL^-|}{|Cr^{3+}|\ |L^{4-}|}$$

$$K_{ML} = K_{MHL} \times K^H_{MHL} \times \frac{1}{K_4}$$

Les constantes de dissociation des ligandes ont été déterminées à 20°C et 0,1 M KNO_3 (16).

		pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
n = 2	E.D.T.A.	2	2,7	6,16	10,23
n = 3	P.D.T.A.	1,88	2,47	8,02	10,46
n = 4	B.D.T.A.	1,9	2,45	9,05	10,66
n = 6	H.D.T.A.	2,2	2,7	9,79	10,81

TABLEAU I

On désigne par : C_L la concentration totale du ligande

C_M la concentration totale en ion métallique

et x le nombre d'équivalents de base par mole de ligande.

On suppose que l'espèce CrHL est le complexe dominant entre 0 et 3 équivalents de base.

$$C_L = |H_4L| + |H_3L^-| + |H_2L^{2-}| + |HL^{3-}| + |L^{4-}| + |CrHL|$$

$$C_M = |Cr^{3+}| + |CrHL|$$

$$K_{MHL} = \frac{C_L - \left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right]|L^{4-}|}{\left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right]\frac{|L^{4-}|\,2\,|H^+|}{K_4}}$$

La relation d'électroneutralité de la solution permet de déterminer $|L^{4-}|$

$$|L^{4-}| = \frac{3C_L + |OH^-| - xC_L - |H^+|}{\left[3\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right] - \left[\frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{2|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{3|H^+|}{K_4} + 4\right]}$$

	$\log K_{MHL}$	$\log K_{ML}$	pK de MHL
B.D.T.A.	9,83	14,74	5,75
H.D.T.A.	10,44	15,47	5,78

TABLEAU II

Constantes de stabilité des complexes MHL, ML et valeur du pK de MHL.

b) Complexes binucléaires.

La formation du complexe binucléaire Cr_2L^{2+} correspond à l'équilibre :

$$2\,Cr^{3+} + L^{4-} \rightleftharpoons Cr_2L^{2+} \qquad K_{M_2L} = \frac{|Cr_2L^{2+}|}{|Cr^{3+}|^2|L^{4-}|}$$

$$C_L = |H_4L| + |H_3L^-| + |H_2L^{2-}| + |HL^{3-}| + |L^{4-}| + |Cr_2L^{2+}|$$

$$\left| Cr_2L^{2+} \right| = C_L - \left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_2} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1 \right] \left| L^{4-} \right|$$

$$\text{soit } X = \frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1$$

$$\text{par suite } \left| Cr_2L^{2+} \right| = C_L - X \left| L^{4-} \right|$$

$$C_M = \left| Cr^{3+} \right| + 2 \left| Cr_2L^{2+} \right|$$

$$\text{d'où } K = \frac{C_L - X \left| L^{4-} \right|}{4X^2 \left| L^{4-} \right|^3}$$

La relation d'électroneutralité de la solution permet de calculer $\left| L^{4-} \right|$

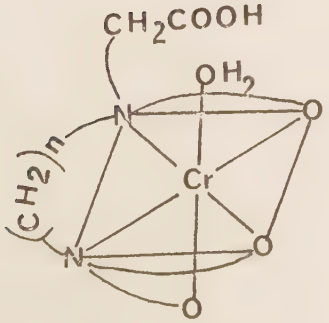
$$\left| L^{4-} \right| = \frac{4C_L - xC_L - |H^+| + |OH^-|}{4X - \left[\frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{2|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{3|H^+|}{K_4} + 4 \right]}$$

Dans le cas du chélate Cr_2HDTA^{2+}, on trouve log KCr_2HDTA = 20,8. Au-delà de x = 4, il y a formation du complexe CrL^- qui dans ces conditions, est accompagné d'une précipitation de l'hydroxyde de chrome en excès.

On a vérifié par résine échangeused'ions (DOWEX 50 W x 8 50-100 mesh forme H^+) et par électrophorèse à pH 3,60 que l'espèce binucléaire $Cr_2(HDTA)^{2+}$ est cationique.

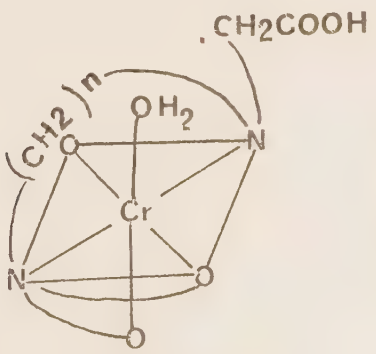
4°) Structure possible des composés mononucléaires.

Les grands cycles chélatés étant peu stables des structures telles que I, II et III sont peu probables pour le composé protoné CrHL.



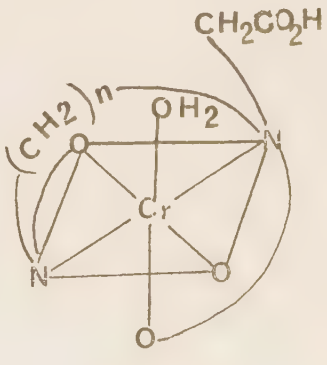
cis

I



trans fac.

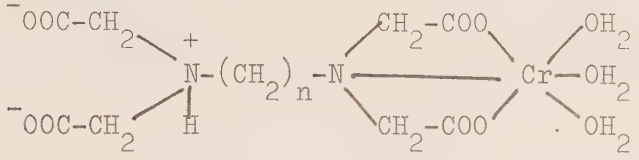
II



trans mer.

III

Il faut donc envisager une structure dans laquelle un seul des groupements iminodiacétates participe à la coordination.



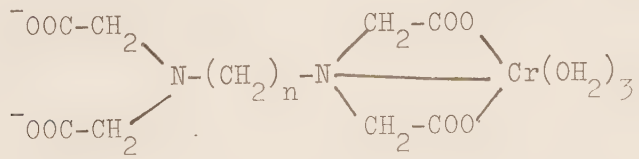
Il est maintenant admis que le chélate de Cr (III) et d'E.D.T.A. possède une molécule d'eau de coordination ; l'E.D.T.A. se comportant comme un ligande pentacoordinateur. En milieu acide (pH $\sim$ 2) le groupement carboxylique ne participant pas à la coordination est protoné. Le pK de l'équilibre :

$$CrH(EDTA)(H_2O) \rightleftharpoons Cr(EDTA)(H_2O)^- + H^+$$

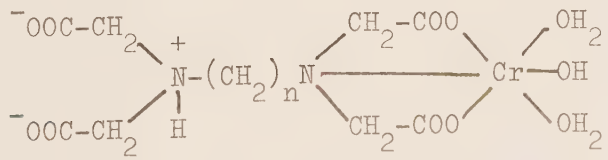
est environ 3 (17) (18).

Les valeurs des pK des homologues supérieurs (n = 4 et n = 6) sont plus élevées (cf. tableau II). Il est probable que dans le complexe CrHL le proton est fixé non sur le groupement carboxylique mais sur un des atomes d'azote du coordinat.

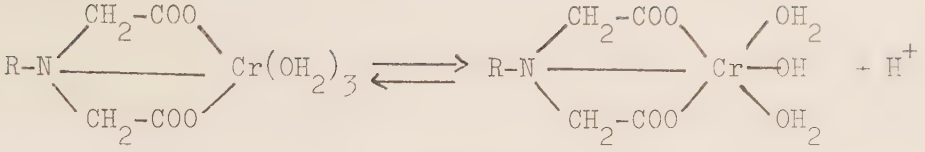
Vers pH 7, il se forme le complexe CrL^-. En solution la structure de ce chélate n'est pas :



mais plutôt :



Le pK de l'équilibre $R\text{-}\overset{+}{\underset{H}{N}}\text{-}(CH_2COO^-)_2 \rightleftharpoons R\text{-}N\text{-}(CH_2COO^-)_2 + H^+$ étant plus élevé que celui de l'équilibre :



Dans le cas des complexes d'aminopolyacides et de chrome III, le pK de l'équilibre d'ionisation du groupement aquo est compris entre 5,35 et 6,10 (19) sauf pour le complexe $Cr(EDTA)(H_2O)$ pour lequel il est égal à 7,5 (17) (20).

L'ionisation des autres groupes aquo est également titrable, mais les valeurs du pH ne sont pas stables et les points d'inflexion mal définis.

5°) Spectres électroniques.

La configuration du Cr (III) étant d^3, il en résulte deux états quadruplets ^4F et ^4P et cinq états doublets ^2P, ^2G, ^2D, ^2H et ^2F dus à des répulsions électroniques. Dans un champ de coordinat octaèdrique ^4F est dissocié en états $^4A_2$, $^4T_1$ et $^4T_2$. La grandeur de ces répulsions est convenablement exprimée à l'aide des paramètres de Racah B et C. Les trois transitions de spin permises d-d sont :

$$^4T_2 \longleftarrow {}^4A_2 \qquad {}^4T_1(^4F) \longleftarrow {}^4A_2 \qquad {}^4T_1(^4P) \longleftarrow {}^4A_2$$

En plus des paramètres B et C la théorie du champ cristallin (21) fait intervenir le paramètre Dq. L'énergie de la transition $^4T_2 \longleftarrow {}^4A_2$ représente 10 dq.

La substitution d'un complexe octaèdrique CrX_6 par deux coordinats Y en CrX_4Y_2 abaisse la symétrie de O_h en D_{4h}. Les états quadruplets de l'ion d^3 deviennent :

$$O_h \longrightarrow D_{4h}$$
$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4B_{1g}$$
$$^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g$$
$$^4T_{2g} \longrightarrow {}^4B_2 + {}^4E_g$$

Chaque transition de spin permise est dissociée en deux composantes par le champ axial. L'énergie de la transition $^4B_2 \longrightarrow {}^4B_1$ reste 10 dq dans un champ tétragonal (22).

Pour confirmer l'existence du chélate Cr_2HDTA^{2+}, le titrage spectrophotomètrique a été effectué à 550 nm par des quantités c[illegible]-

tes de H_4(HDTA)(fig. 4).

A pH 2,55 et 3,50 ce rapport est L/M = $\frac{1}{2}$.

Le spectre du composé binucléaire à pH = 4,28 présente un maximum à 18.200 cm^{-1} (ε = 97) et 25.600 cm^{-1} (ε = 76).

Le tableau III donne les caractéristiques des bandes d'absorption du complexe L/M = 1 pour différentes valeurs du pH.

		λ_I	ε	λ_{II}	ε
chélate CrBDTA					
x = 1	pH = 1,76	550	53	388	42
x = 3	pH = 4,10	553	50	393	41
x = 4	pH = 7	569	46	412	53
Attribution		$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}, {}^4E_g$		$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}, {}^4E_g$	
chélate CrHDTA					
x = 1	pH = 1,86	550	53	388	40
x = 3	pH = 4,30	552	50	390	38
x = 4	pH = 7	568	44	413	42
Attribution		$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}, {}^4E_g$		$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}, {}^4E_g$	

TABLEAU III

Caractéristiques des deux bandes d'absorption des complexes de Cr (III) avec H_4(BDTA) et H_4(HDTA).

Il a été montré (14) (23) (24) qu'il était possible de déterminer par spectroscopie électronique une structure cis ou trans. Ainsi les deux bandes d'absorption sont attendues vers 520 nm et 390 nm pour un composé cis, vers 500 nm et 360 nm pour un composé trans. Par suite, les spectres électroniques des chélates de composition L/M = 1 (cf. tableau III) confirment une structure de type ouverte proposée dans l'étude potentiométrique.

Par alcalinisation du complexe non chargé CrHL, dans lequel le deuxième atome d'azote ne participant pas à la coordination est protoné, il se forme le complexe anionique CrL^-(x = 4). La position des bandes d'absorption λ_I et λ_{II} de ce dernier est en faveur d'un composé hydroxo. Ce résultat est en accord avec l'étude potentiométrique.

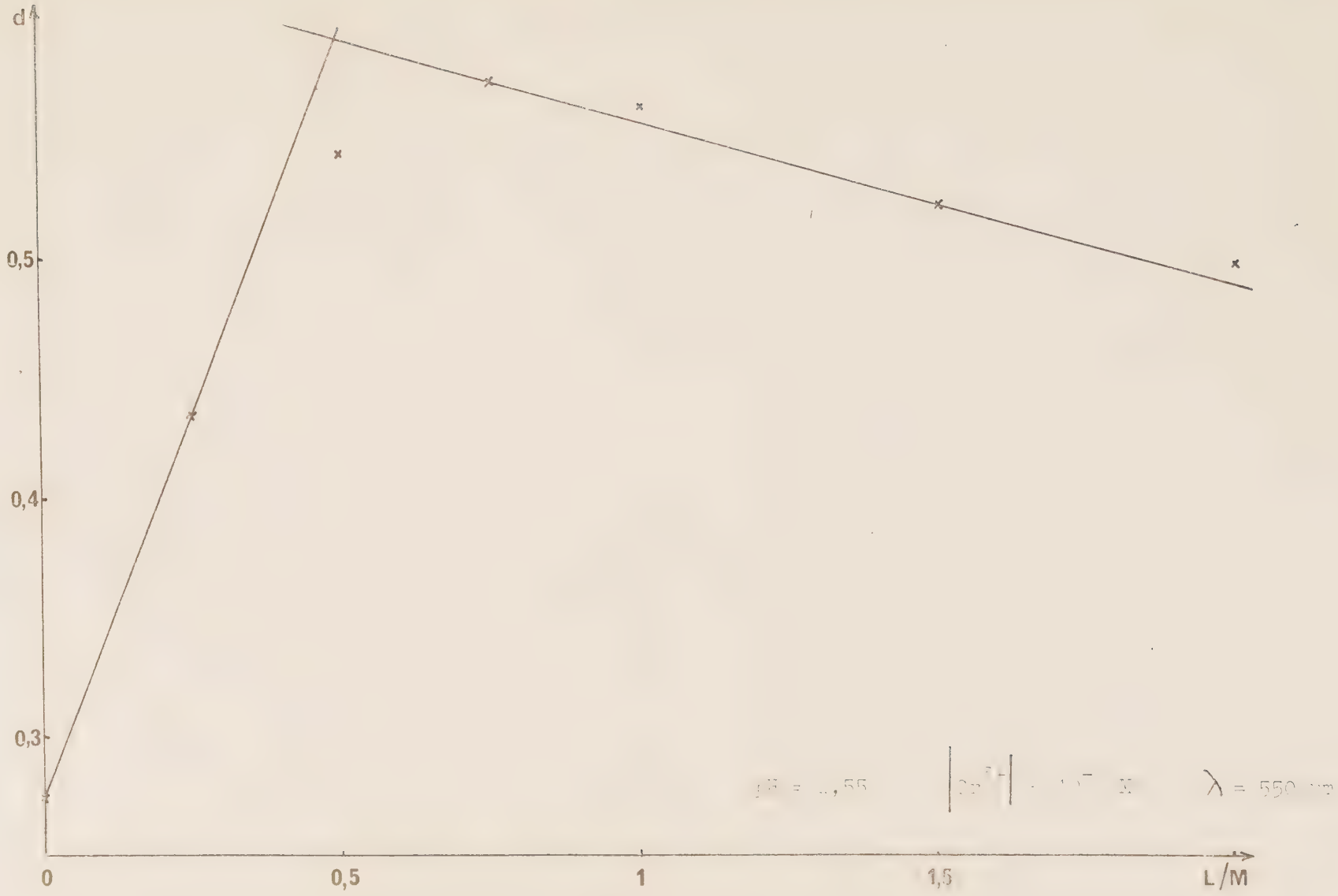


FIGURE II - 4

Titrage spectrophotométrique de Tr^{3+} par H_4 (HDTA)

De tous les composés mononucléaires ou binucléaires mis en évidence en solution, seul les complexes protonés non chargés et peu solubles ont été obtenus à l'état solide.

6°) Spectres I.R.

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 457 entre 4000 cm^{-1} et 250 cm^{-1}.

CrH(BDTA), 2 H_2O.

Le spectre I.R. permet de distinguer entre un groupement carboxylique et un groupement carboxylate. On observe dans le spectre I.R. du chélate étudié, une seule bande de forte intensité vers 1630 cm^{-1} attribuée à ν_{COO^-}. Il n'est pas possible de distinguer entre un groupement carboxylate libre et un groupement carboxylate coordiné (25). Mais l'absence de bande due au vibrateur COOH implique la protonation d'un atome d'azote de la molécule. Il existe des liaisons hydrogènes qui donnent lieu à des bandes de faible intensité entre 2800-2000 cm^{-1}.

CrH(HDTA), 2 H_2O.

Le spectre I.R. du chélate est analogue au précédent.

Le tableau IV donne le nombre d'onde, l'intensité relative et l'attribution des bandes d'absorption des chélates.

CrH(BDTA), 2 H_2O

3400 FL (ν_{OH}), 2960 f ($\nu_a CH_2$), 2880 f ($\nu_s CH_2$) 2450 f, 2340 f, 1670 ep 1630 TF ($\nu_a COO^-$), 1460 m, 1370 TF ($\nu_s COO^-$), 1330 f, 1310 f, 1260 f, 1230 f, 1215 f, 1090 m (ν_{C-N}), 1050 m (ν_{C-N}), 990 f, 940 F, 900 F (COO^-), 750 F, 620 F, 570 f, 530 f, 440 F (ν_{Cr-N}).

CrH(HDTA), 2 H_2O

3400 Fl (OH), 2940 m (CH_2), 2860 f (CH_2), 2460 f, 2350 f, 1660 ep, 1630 TF (COO^-), 1440 f, 1360 TF (COO^-), 1320 f, 1230 m, 1190 f, 1090 m (C-N), 1060 m (C-N), 980 f, 930 F, 910 F (COO^-), 750 F, 720 f, 610 F, 430 F, 410 m (Cr-N).

TABLEAU IV

Fréquences, intensité relative et attribution des bandes d'absorption des complexes CrH(BDTA), 2 H_2O et CrH(HDTA), 2 H_2O

7°) Comportement polarographique.

La réduction du chélate de CrH(HDTA) par polarographie à l'électrode à goutte de mercure a lieu en deux étapes. La polarographie à goutte pendante montre que la première vague de réduction Cr (III) + e ⟶ Cr (II) est irréversible dans un tampon formiate de pH 3,60. Dans un tampon acétate la hauteur de cette vague est proportionnelle à la concentration du Cr (III) et à $\sqrt{h}$. (h désignant la hauteur de la colonne de mercure).

Le $E_{\frac{1}{2}}$ de cette vague de diffusion dépend du pH comme le montre la figure 5.

Lorsque le pH est inférieur à 4, la pente de la droite :

$$E_{\frac{1}{2}} = f(pH) \quad \text{est} \quad \Delta E_{\frac{1}{2}} / \Delta\, pH \sim 0{,}09\ V$$

Dans un tampon acétate on peut envisager le processus suivant :

$$CrHL + e + 2H^{+} \longrightarrow Cr^{2+} + H_3L^{-}$$

$$2\ Cr^{2+} + 4\ CH_3COO^{-} \longrightarrow Cr_2(CH_3COO)_4$$

Aux faibles valeurs de pH le Cr (II) ne forme pas de complexe avec le ligande H_4(HDTA). En effet, si l'on introduit du Cr (II) dans une solution du ligande en tampon acétique, il se forme de l'acétate chromeux qui est identifié par son spectre électronique. Au-delà de pH = 4, le complexe CrH(HDTA) se transforme en complexe anionique $Cr(HDTA)(OH)(OH_2)_2^{-}$, ce qui explique le changement de pente de la courbe $E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$. Le chélate monomère est plus facilement réductible que le composé polymère obtenu par chauffage des solutions à pH 5 environ. En effet, dans un tampon acétate de pH 5,5, les $E_{\frac{1}{2}}$ sont respectivement -1,05 V et -1,13 V pour le monomère et le polymère.

III - COMPLEXES DE Cr (III) AVEC LES HOMOLOGUES DE L'E.D.T.A. PREPARES AU MOYEN DE LA CATALYSE PAR Cr (II).

1°) Introduction.

Si la préparation des complexes de chrome III avec les homologues supérieurs de l'EDTA $(HOOC-CH_2)_2N-(CH_2)_n-N(CH_2COOH)_2$ par chauffage d'un mélange équimolaire de chrome III et de coordinat se fait non en milieu acide, mais à pH 5 environ, on obtient une gelée rouge. Cependant,

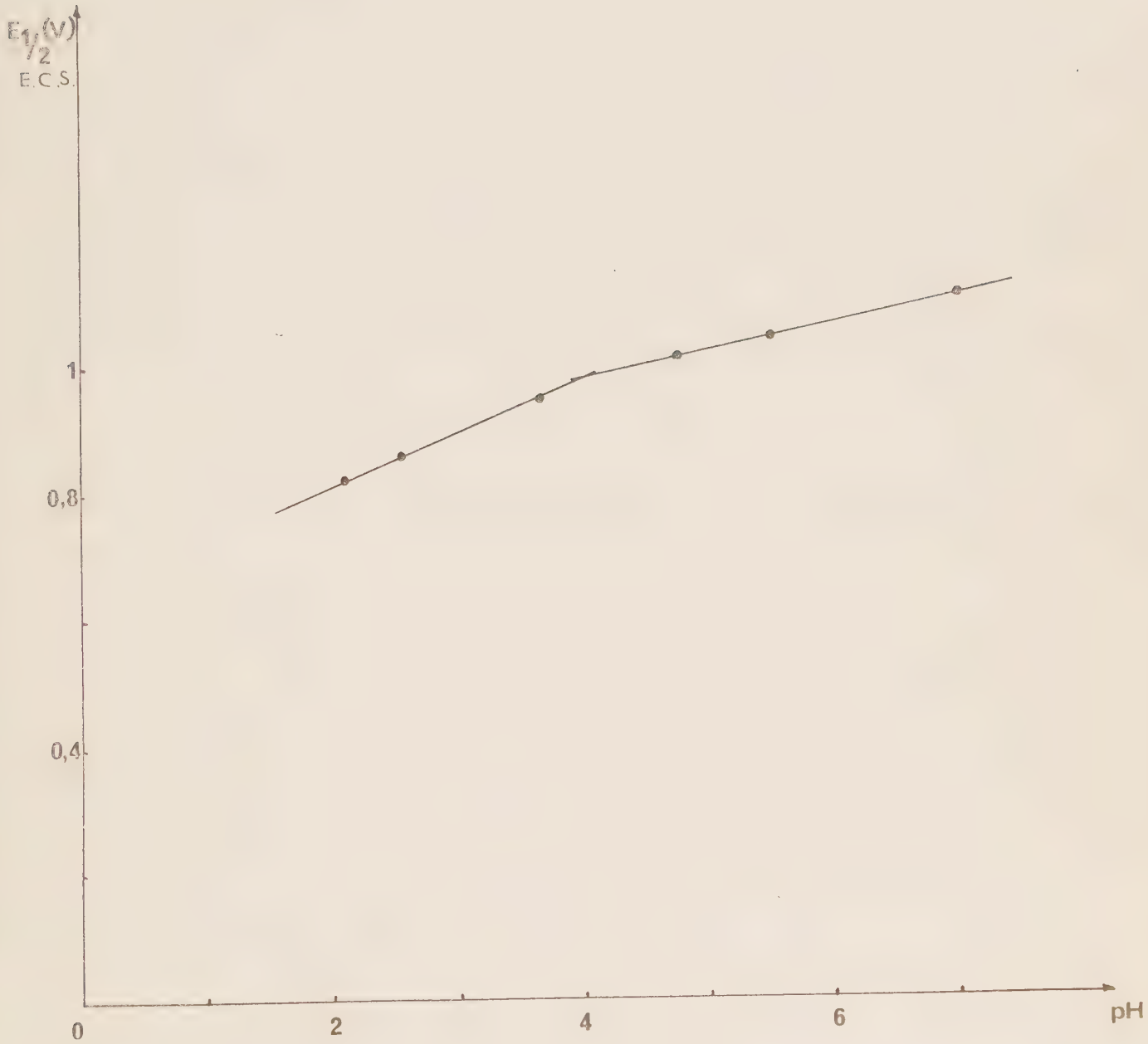


FIGURE II - 5

Système Cr^{3+} - H_4 (HDTA) variation du $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH

WEYH et HAM (14) ont pu préparer le complexe $(PDTA)Cr^-$ par cette méthode en chauffant à 70°C pendant 12 heures. Le spectre visible présentant deux bandes d'absorption à 385 nm et 509 nm, ces auteurs ont attribué à ce complexe une structure cis sans envisager la formation de composé polymère. La stabilité des complexes formés avec les homologues supérieurs de l'EDTA décroit généralement lorsque n> 2, le cycle pentagonal étant le plus stable. L'élevation de température favorise le processus de polymérisation et nous avons montré que l'on obtenait par cette méthode un mélange d'espèces monomères et polymères. OGINO, CHUNG et TANAKA ont montré (26) que l'introduction de chrome II dans une solution de chrome III et de $1,3(PDTA)H_4$ et $1,4(BDTA)H_4$ conduisait à la formation de composés exclusivement monomères. Les réactions de transfert d'électron entre le chrome II et le chrome hexaaquo III en présence d'un certain nombre de coordinats ont été très étudiées (27) à (30). Le mécanisme de la catalyse par le chrome II de la formation de complexes de chrome III procède en 2 étapes.

$$Cr^{2+} + L^{-n} \rightleftharpoons CrL^{+(2-n)} \qquad (1)$$

$$CrL^{+(2-n)} + Cr^{3+} \rightleftharpoons \left[LCr\ (II) - \overset{H}{\underset{H}{O}} - Cr\ (III)\right]^{+(5-n)} \longrightarrow CrL^{+(3-n)}{}_{+}Cr^{2+}$$

La réaction (1) est très rapide.

L'efficacité relative de la catalyse par le Cr (II) lors de la formation de complexes de Cr (III) dépend de la stabilité de ces complexes. Pour préparer les complexes de Cr (III) avec les homologues de l'EDTA (n = 3, 4, 6) à partir de Cr (II), une étude potentiométrique était nécessaire afin de déterminer le domaine de formation des complexes de Cr (II) et leur stabilité.

2°) Partie expérimentale.

La solution de chrome II est préparée par électrolyse ($\bar{E}$=1,15 V E.C.S.) à partir de solution d'alun de chrome dans H_2SO_4 N. Cr (II) est dosé sous atmosphère d'argon par titrage potentiométrique avec une solution de bichromate de potassium après réaction avec un excès de Fe (III). L'acidité de la solution est déterminée par titrage potentiométrique en présence d'EDTA de concentration connue.

Les titrages potentiométriques sont effectués en introduisant le Cr (II) dans la cellule contenant le sel disodique du coordinat. La

solution à titrer est complétée au volume désiré par addition de KCl de telle sorte que celle-ci soit 0,1 M en KCl. Tous les réactifs ont été soigneusement dégazés et les titrages ont été effectués sous atmosphère d'argon à 20°C.

Pour l'étude polarographique les complexes de chrome II sont préparés dans le vase à polarographie par addition, sous atmosphère d'argon, de Cr (II) à la solution de coordinat dans un tampon.

3°) Détermination des constantes de stabilité des complexes de Cr (II)

On désigne par LH_4 le coordinat. L'équilibre de formation du complexe s'écrit :

$$Cr^{2+} + L^{4-} \rightleftharpoons CrL^{2-} \qquad K_{CrL^{2-}} = \frac{|CrL^{2-}|}{|Cr^{2+}|\,|L^{4-}|}$$

On suppose que l'espèce CrL^{2-} est le complexe dominant. Soient C_L la concentration totale en coordinat et C_M la concentration totale en ion métallique.

$$C_L = |H_4L| + |H_3L^-| + |H_2L^{2-}| + |HL^{3-}| + |L^{4-}| + |CrL^{2-}|$$

$$C_M = |Cr^{2+}| + |CrL^{2-}|$$

Toutes les solutions sont telles que $C_L = C_M$.

Par suite,

$$K_{CrL^2} = \frac{C_L - \left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right]|L^{4-}|}{\left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right]|L^{4-}|^2}$$

$$|L^{4-}| = \frac{4\,C_L + |OH^-| - xC_L - |H^+|}{4\left[\frac{|H^+|^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{|H^+|}{K_4} + 1\right] - \left[\frac{|H^+|^3}{K_2K_3K_4} + \frac{2|H^+|^2}{K_3K_4} + \frac{3|H^+|}{K_4} + 4\right]}$$

Les constantes de dissociation des coordinats sont données dans la littérature (16) à 20°C et pour une force ionique 0,1 M KNO_3. La concentration en Cr (II) est $1{,}15.10^{-2}$ Ml^{-1}. Les courbes de titrage des différents coordinats en présence de Cr (II) sont données figure 6. On

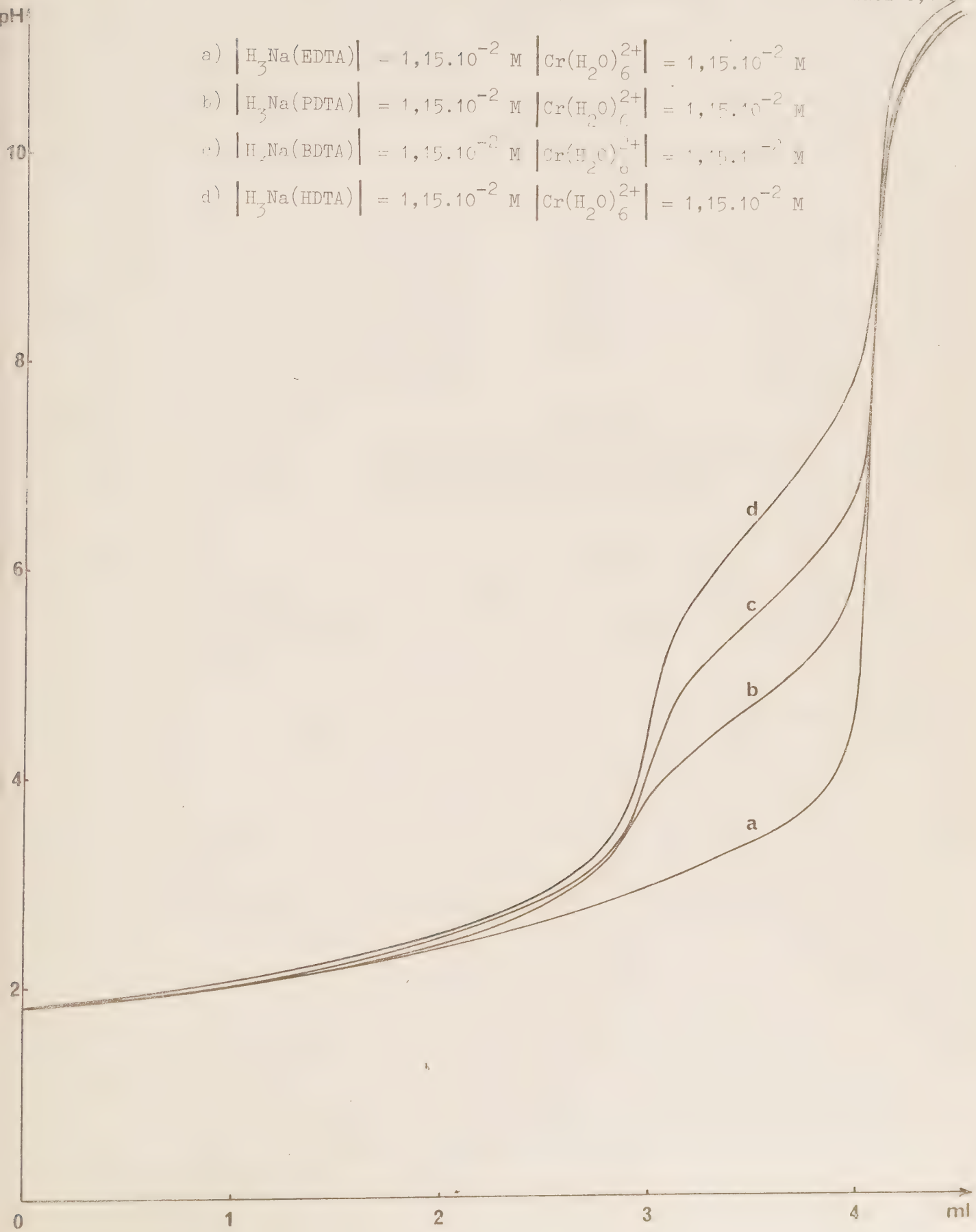
FIGURE II - Courbes protométriques des homologues supérieurs de l'E.D.T.A. en présence de Cr^{2+} à 20°C et NaCl 0,1 M

a) $|H_3Na(EDTA)| = 1{,}15.10^{-2}$ M $|Cr(H_2O)_6^{2+}| = 1{,}15.10^{-2}$ M

b) $|H_3Na(PDTA)| = 1{,}15.10^{-2}$ M $|Cr(H_2O)_6^{2+}| = 1{,}15.10^{-2}$ M

c) $|H_3Na(BDTA)| = 1{,}15.10^{-2}$ M $|Cr(H_2O)_6^{2+}| = 1{,}15.10^{-2}$ M

d) $|H_3Na(HDTA)| = 1{,}15.10^{-2}$ M $|Cr(H_2O)_6^{2+}| = 1{,}15.10^{-2}$ M



observe un premier saut de pH net correspondant à la neutralisation des protons introduits lors de l'introduction de la solution de Cr (II) puis une zone tamponnée déplacée vers les pH alcalins lorsque l'on titre respectivement les coordinats $(EDTA)H_2Na_2$, $(PDTA)H_2Na_2$, $(BDTA)H_2Na_2$ et $(HDTA)H_2Na_2$ en présence d'une quantité équimolaire de Cr (II). Le deuxième saut de pH correspond à la dissociation des deux derniers protons du coordinat et à la formation du complexe CrL^{2-}.

H_4L	log K	réf.
$H_4(EDTA)$	13,61	(28)
$H_4(PDTA)$	11,12	
$H_4(BDTA)$	10,55	
$H_4(HDTA)$	9,27	

TABLEAU V

Constantes de stabilité des chélates de Cr (II) à 20°C et 0,1 M NaCl.

Le tableau montre une diminution importante de la stabilité des complexes lorsque n augmente. Ainsi, la constante de stabilité du complexe $Cr(HDTA)^{2-}$ est 10^3 fois plus faible que celle du complexe $Cr(EDTA)^{2-}$.

4°) Comportement des complexes de Cr (III) sur résine échangeuse d'anions.

Les complexes de Cr (III) avec les coordinats $H_4(BDTA)$ et $H_4(HDTA)$ sont préparés par réaction catalytique avec le chrome II. L'étude potentiométrique précédente a permis de déterminer les conditions d'existence des complexes de Cr (II) avec ces coordinats ; ceux-ci ne se formant qu'en milieu de pH supérieur à 7. On dissout 0,01 mole de ligande dans 10 ml de solution contenant 0,035 mole de $KHCO_3$. On introduit 8.10^{-3} mole d'alun de Cr (III). La solution est agitée et dégagée avec de l'argon. Après avoir introduit sous argon 2.10^{-3} mole de Cr (II), on ajoute 10^{-2} mole environ de KOH de telle sorte que le pH de la solution soit entre 8 et 9. La coloration du complexe de Cr (II) est bleue ; par oxydation à l'air, on obtient le complexe de Cr (III) de couleur violette ou rouge suivant le ligande.

Le complexe anionique $Cr(BDTA)^-$ migre très peu sur une colonne remplie de résine échangeused'anions DOWEX 2x8 (50-100 mesh) sous forme Cl^-. On obtient une seule bande qui est éluée avec KCl 1M. Dans les mêmes conditions les propriétés d'une solution de complexe $Cr(HDTA)^-$ sont très différentes. Une première fraction (I), la plus importante, est faiblement retenue ; on la recueille en éluant avec de l'eau, la deuxième fraction (II) est obtenue par élution avec KCl 1M.

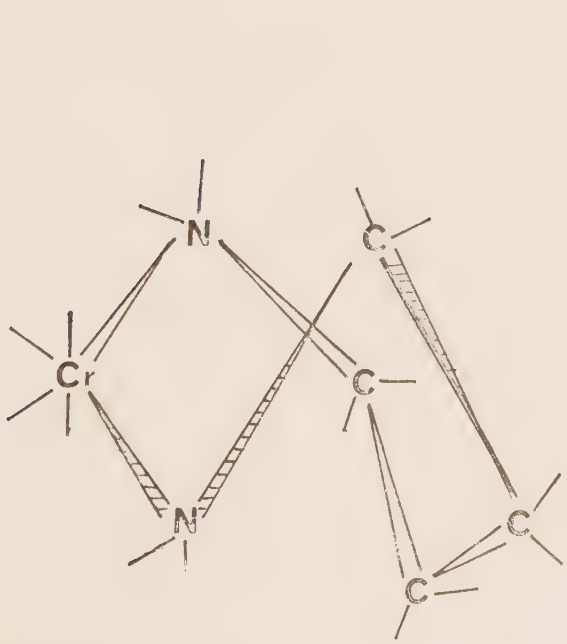
L'étude des spectres électroniques permet de proposer une structure pour ces chélates et d'expliquer leur comportement sur résine anionique.

5°) Spectres électroniques.

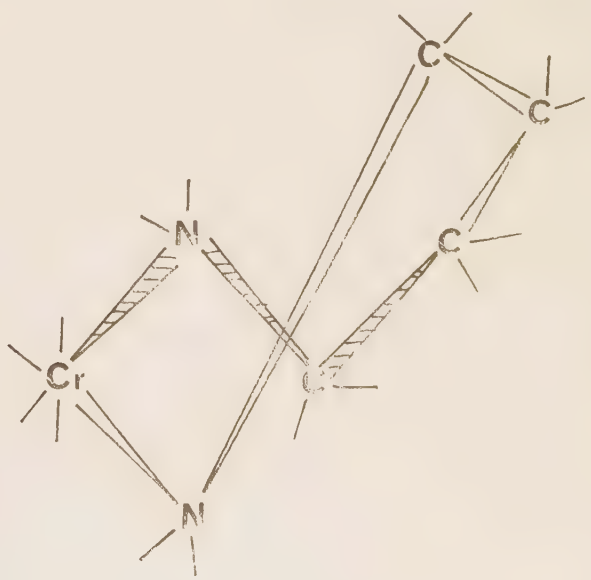
a) $Cr(BDTA)^-$

OGINO, CHUNG et TANAKA (26) ont montré par spectroscopie I.R. que $BDTA^{4-}$ se comportait comme un ligande hexacoordinateur dans le complexe $Cr(BDTA)^-$.

Si l'on titre $\left[Cr(BDTA)\right]Na$, 4 H_2O par la soude, on remarque que la réaction entre chélate et ions OH^- est très lente, ce qui est l'indice d'une structure dans laquelle les quatre groupements carboxylates seraient coordinés au chrome. $Cr(BDTA)^-$ a la même structure que $Cr(PDTA)^-$; les deux atomes d'azote sont en position cis. Le chélate $Cr(BDTA)^-$ forme un cycle à sept éléments pour lequel deux conformations sont possibles : torsion δ et torsion λ (31) (32).



Torsion δ



Torsion λ

b) $Cr(HDTA)^-$

Les spectres visibles des fractions I et II, recueillies après passage sur résine anionique et élution du chélate $Cr(HDTA)^-$, sont légèrement différents.

	λ	ε	λ	ε	réf.
$Cr(BDTA)^-$	553	66	397	80	(26)
$Cr(HDTA)^-$ I pH = 7,30	553	45	400	58	
$Cr(HDTA)^-$ II pH = 7,30	550	44	395	59	

TABLEAU VI

Caractéristiques des bandes d'absorption des complexes Cr(BDTA) et $Cr(HDTA)^-$

Le comportement à l'élution sur résine échangeused'anions des complexes $Cr(HDTA)^-$ sont en faveur d'un complexe polymère pour la fraction I. Par contre, les caractéristiques des bandes d'absorption de la fraction II sont comparables à celles du complexe $Cr(BDTA)^-$ de configuration cis. Ainsi, le complexe obtenu par élution avec KCl 1 M (fraction II) est un complexe monomère $Cr(HDTA)^-$ dans lequel les deux atomes d'azote occupent des positions voisines.

6°) Comportement polarographique des coordinats en présence de Cr (II).

a) $H_4(BDTA)$

En accord avec les courbes de titrage potentiométrique, le complexe $\left[Cr\ (II)\ (BDTA)\right]^{2-}$ n'est formé qu'à un pH voisin de 7. Toutes les solutions polarographiées contiennent une très petite quantité de Cr (III) due à une oxydation inévitable.

En présence d'un excès de coordinat et en tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane de pH 7,80, les vagues d'oxydation du complexe de Cr (II) (préparé par addition de Cr (II) au coordinat étudié) et de réduction du complexe de Cr (III) (obtenu par oxydation à l'air du complexe de Cr (II) sont situées au même potentiel : $E_{\frac{1}{2}} = -1,35$ V E.C.S.

$$\left[Cr(BDTA)\right]^{2-} \rightleftharpoons \left[Cr(BDTA)\right]^{-} + e$$

La réduction des complexes de Cr (III) et d'aminopolyacides est réversible lorsque les formes oxydées ou réduites ont même composition chimique (33). $E_{\frac{1}{2}}$ ne dépend pas du pH entre 7,80 et 10. Les vagues d'oxydation présentent des maxima comme le montre la figure 7.

b) H_4(HDTA)

En présence d'un excès de coordinat et en tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane de pH 7,80, les vagues d'oxydation du complexe de Cr (II) et de réduction du complexe de Cr (III) sont situées au même potentiel $E_{\frac{1}{2}}$ = -1,29 V E.C.S. L'adsorption sur la goutte de mercure du coordinat qui possède une longue chaine carbonée entre les deux groupements aminodiacétates explique probablement des hauteurs de vague d'oxydation ou de réduction plus faibles que celles attendues. La réaction est réversible.

$$\left[Cr(HDTA)\right]^{2-} \rightleftharpoons \left[Cr(HDTA)\right]^{-} + e$$

A un pH plus élevé où le complexe de Cr (II) est entièrement formé, un excès de coordinat est utilisé comme tampon de pH 9,60. A ce pH il est probable que le complexe de Cr (III) obtenu par oxydation à l'air du complexe de Cr(II) se transforme en une espèce hydroxo.

$$\left[Cr(HDTA)\right]^{-} \rightleftharpoons \left[Cr(HDTA)(OH)\right]^{2-}$$

Les $E_{\frac{1}{2}}$ des vagues d'oxydation ($E_{\frac{1}{2}}$ = -1,29 V E.C.S.) du complexe de Cr (II) et de réduction du complexe de Cr (III) ($E_{\frac{1}{2}}$ = -1,35 V E.C.S.) ne coïncident plus.

La vitesse d'oxydation par l'oxygène du composé $\left[Cr(HDTA)\right]^{2-}$ est plus lente que pour les complexes des premiers termes E.D.T.A. et P.D.T.A. Le tableau VII donne les $E_{\frac{1}{2}}$ d'oxydation à différents pH pour les complexes de Cr (II).

Complexe	pH	$E_{\frac{1}{2}}$ V E.C.S.	réf.
$\left[Cr(EDTA)(H_2O)\right]^{-2}$	7,025	-1,235	(28)(33)
$\left[Cr(PDTA)\right]^{-2}$	5	-1,35	(24)
$\left[Cr(BDTA)\right]^{-2}$	7,80	-1,35	
$\left[Cr(HDTA)\right]^{-2}$	7,80	-1,29	

TABLEAU VII

$E_{\frac{1}{2}}$ d'oxydation des complexes de Cr (III) avec l'EDTA et ses homologues.

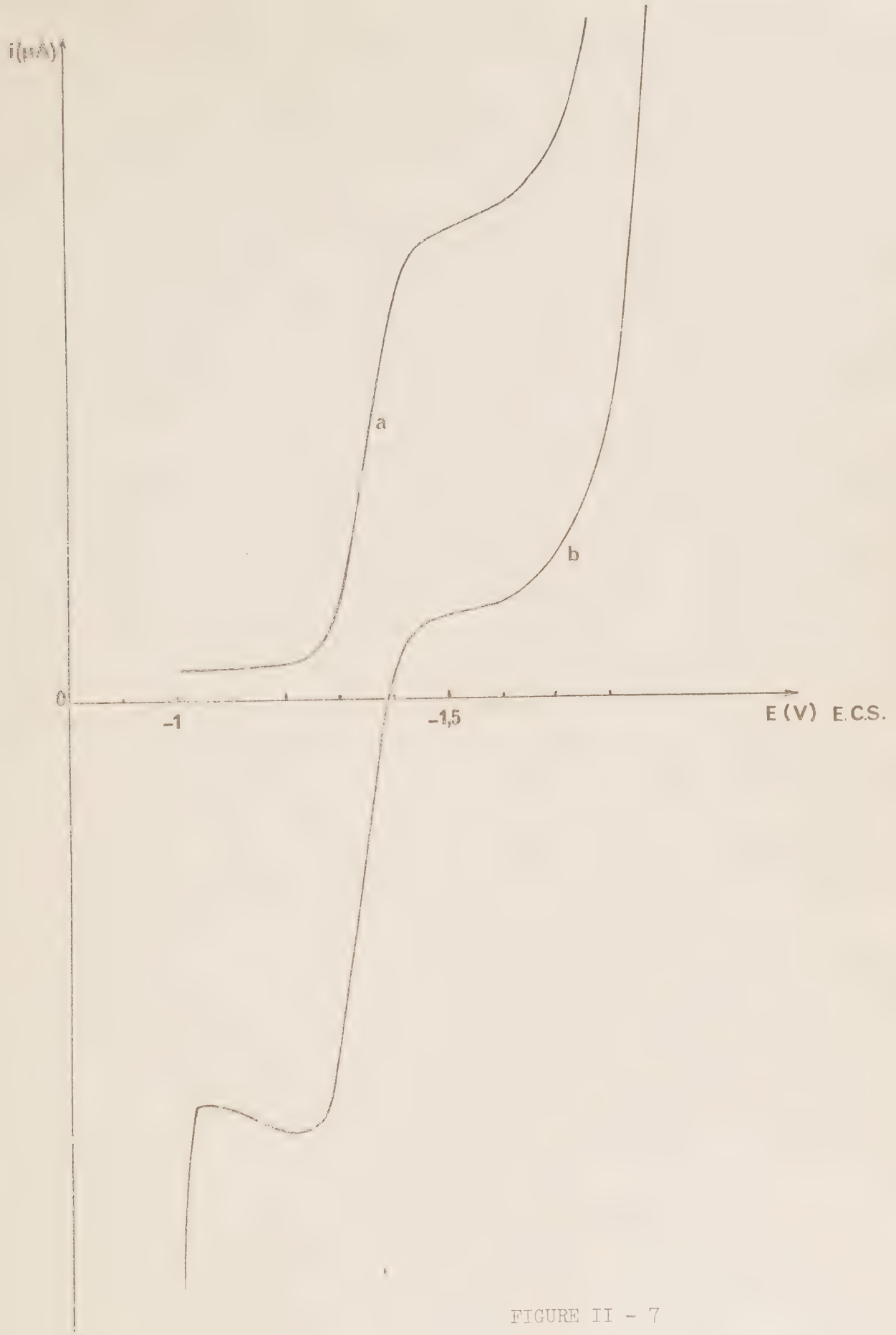


FIGURE II - 7

Polarogramme du complexe Cr(BDTA)Na, 4 H_2O

IV - CHELATES DE Cu^{2+} AVEC L'ACIDE HEXAMETHYLENEDIAMINETETRACETIQUE.

Le complexe binucléaire $Cu_2(HDTA)$, 2 H_2O a déjà été préparé par H. OGINO, S. KOBAYASHI et N. TANAKA (12) ; nous complétons leurs résultats par une étude en solution de la complexation des ions Cu^{2+} par $H_4(HDTA)$.

La composition du complexe a été déterminée par titrage spectrophotométrique. La figure 8 montre la variation de la densité optique des solutions ayant une concentration constante en ion métallique et des concentrations variables en ligande. L'application de la méthode de JOB à ce système à pH = 5,60 (fig. 9) confirme l'existence d'un composé binucléaire $Cu_2(HDTA)$ stable à ce pH.

La courbe de titrage potentiométrique d'une solution de composition L/M = 0,5 présente un saut de pH pour 2 équivalents OH^- par ion Cu (II). Au-delà, il y a précipitation d'hydroxyde de Cu (II), puis redissolution pour 3 OH^- par ion Cu (II) (fig. 10). Le saut de pH en x = 2 correspond à la formation du chélate $Cu_2(HDTA)$; celui-ci est ensuite décomposé en complexe 1-1 avec libération de Cu (II). Le saut de pH obtenu pour x = 3 s'explique par la formation d'un composé hydroxo polynucléaire stable en milieu alcalin. Le spectre électronique des complexes polynucléaires est donné figure 11. A pH = 5,60 le maximum d'absorption est situé à 725 nm (ε = 162) et pH = 10,85 (x = 3) celui-ci se trouve déplacé à 675 nm (ε = 106).

Dans le cas du titrage d'une solution de composition L/M = 1, le saut de pH se trouve déplacé vers x = 3,3 ce qui est l'indice de la formation d'un complexe polynucléaire.

La réduction du complexe $Cu_2(HDTA)$ par polarographie à goutte de mercure a lieu en une étape irréversible $Cu^{2+} + 2\ e \longrightarrow Cu^{o}$. La réduction est effectuée en présence d'un excès de ligande. Le $E_{\frac{1}{2}}$ de cette vague de diffusion dépend du pH comme le montre la figure 12.

La préparation du composé binucléaire est décrite par N. TAKANA et Coll. (12). Nous avons trouvé 2 molécules d'eau de cristallisation au lieu de 6,5 indiqué par ces auteurs.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$Cu_2(HDTA)$, 2 H_2O

	C	H	N	Cu
Calculé	33,1	4,74	5,53	25
Trouvé	33,10	4,81	5,70	25,1

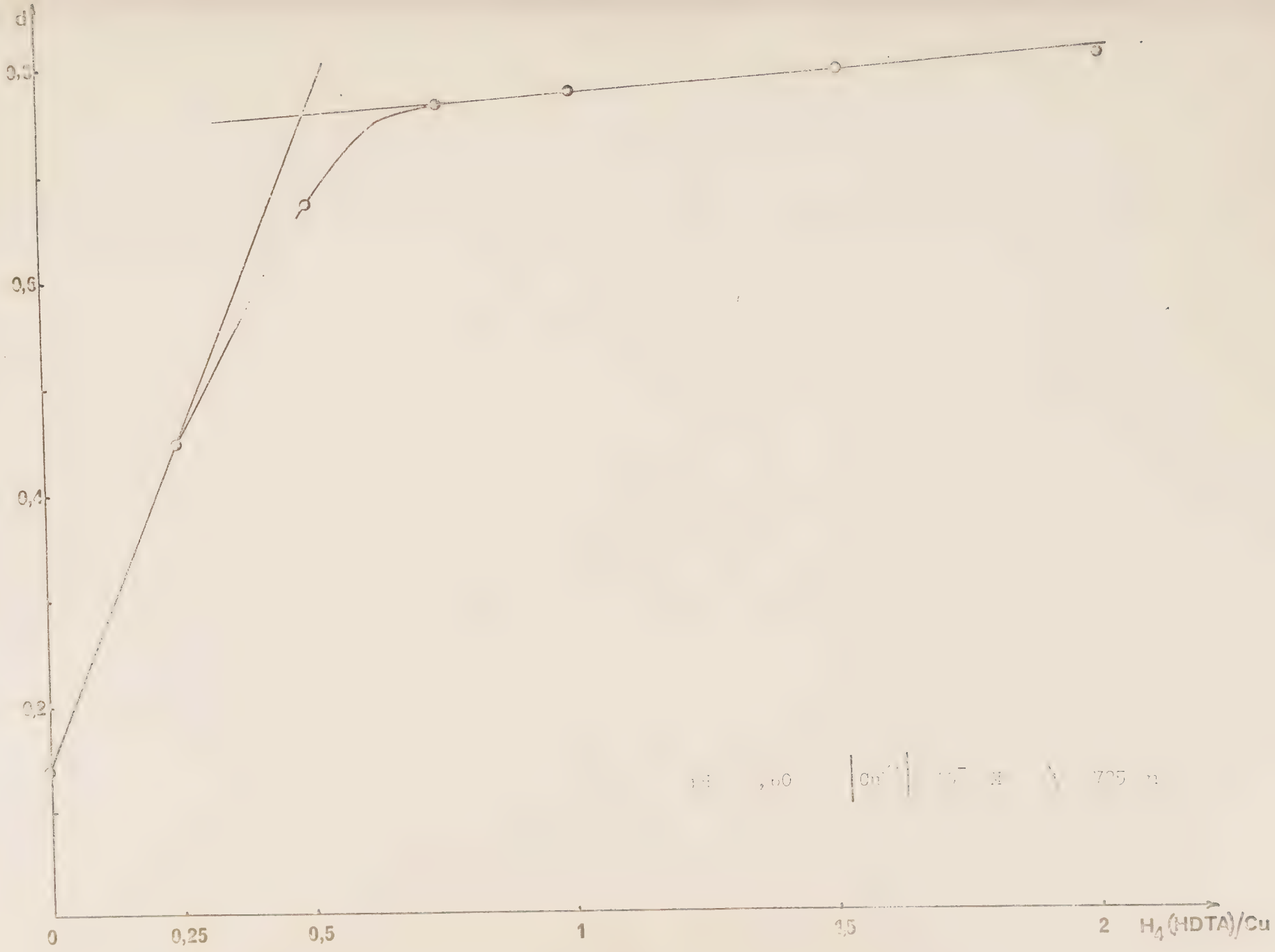


FIGURE II - 8

Titrage spectrophotométrique de Cu^{2+} par H_4 (HDTA)

FIGURE II - 9

Application de la méthode de JOB au système
Cu^{2+} - H_4 (HDTA) pH = 5,50 λ = 725 nm

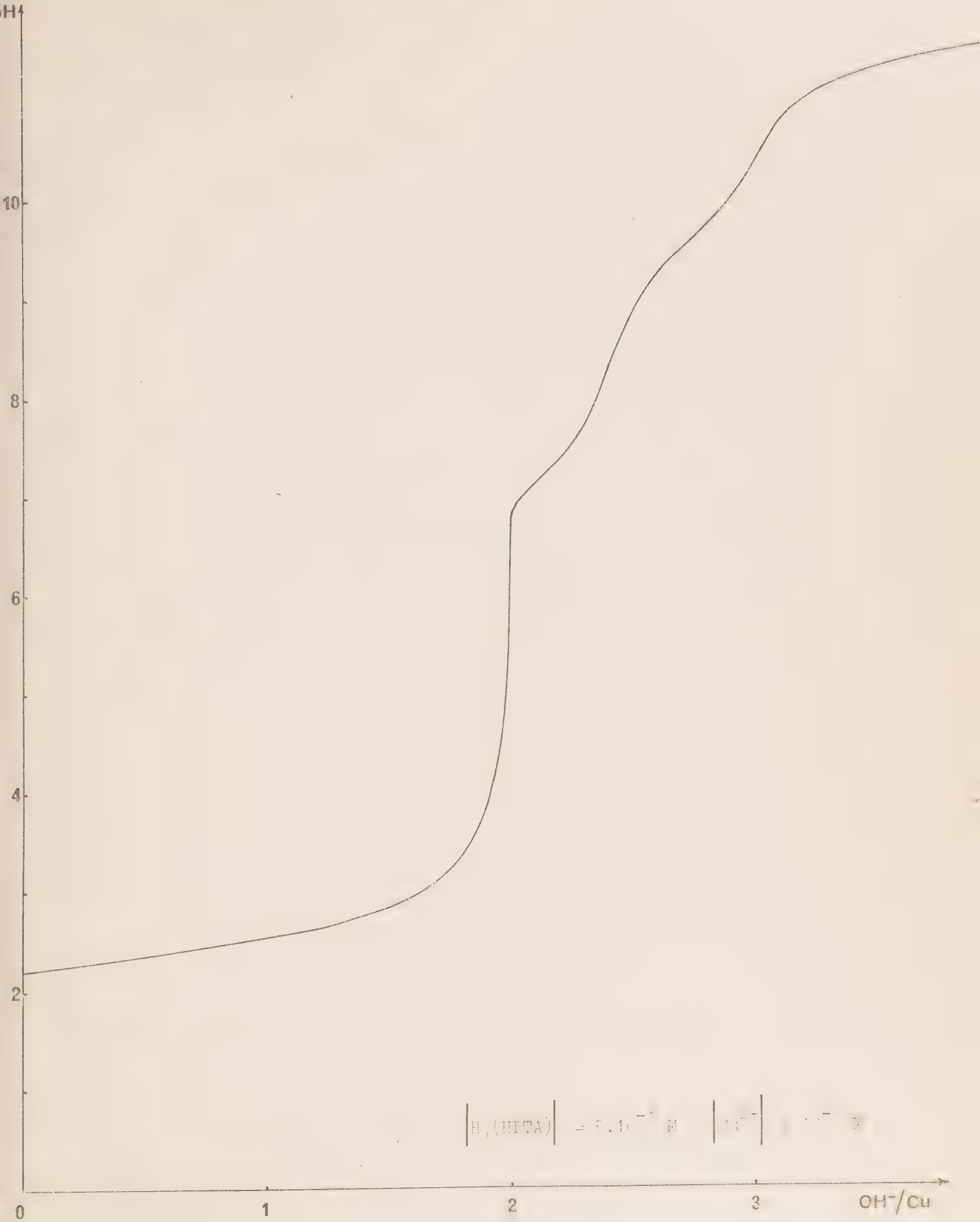


FIGURE II - 10

Courbe de titrage protométrique à 20°C NaCl 0,1 M

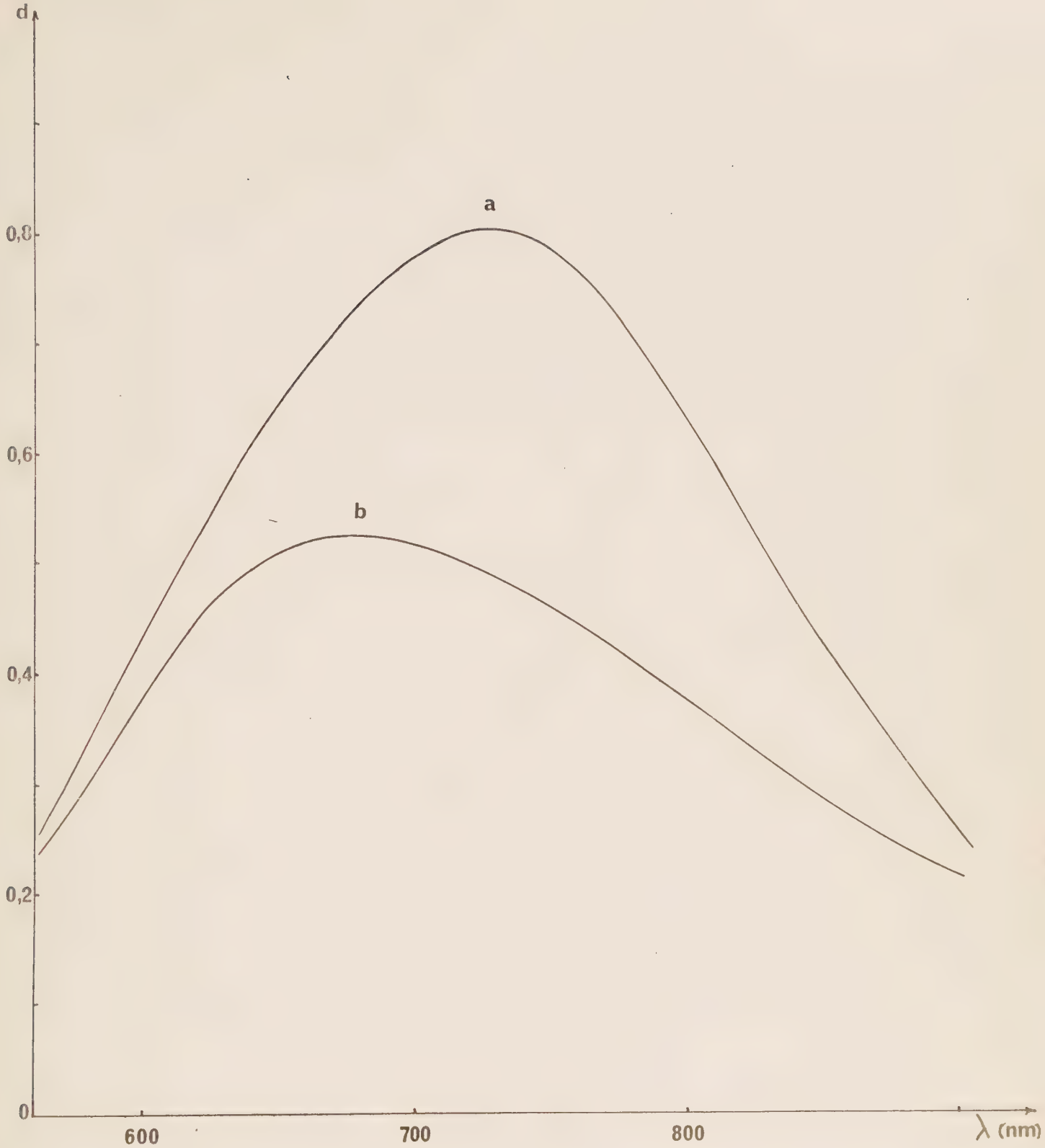


FIGURE II - 11

Spectre électronique des complexes polynucléaires

$|H_4(HDTA)| = 5.10^{-3}$ M $\quad |Cu^{2+}| = 10^{-2}$ M

a - pH = 5,60 b - pH = 10,80

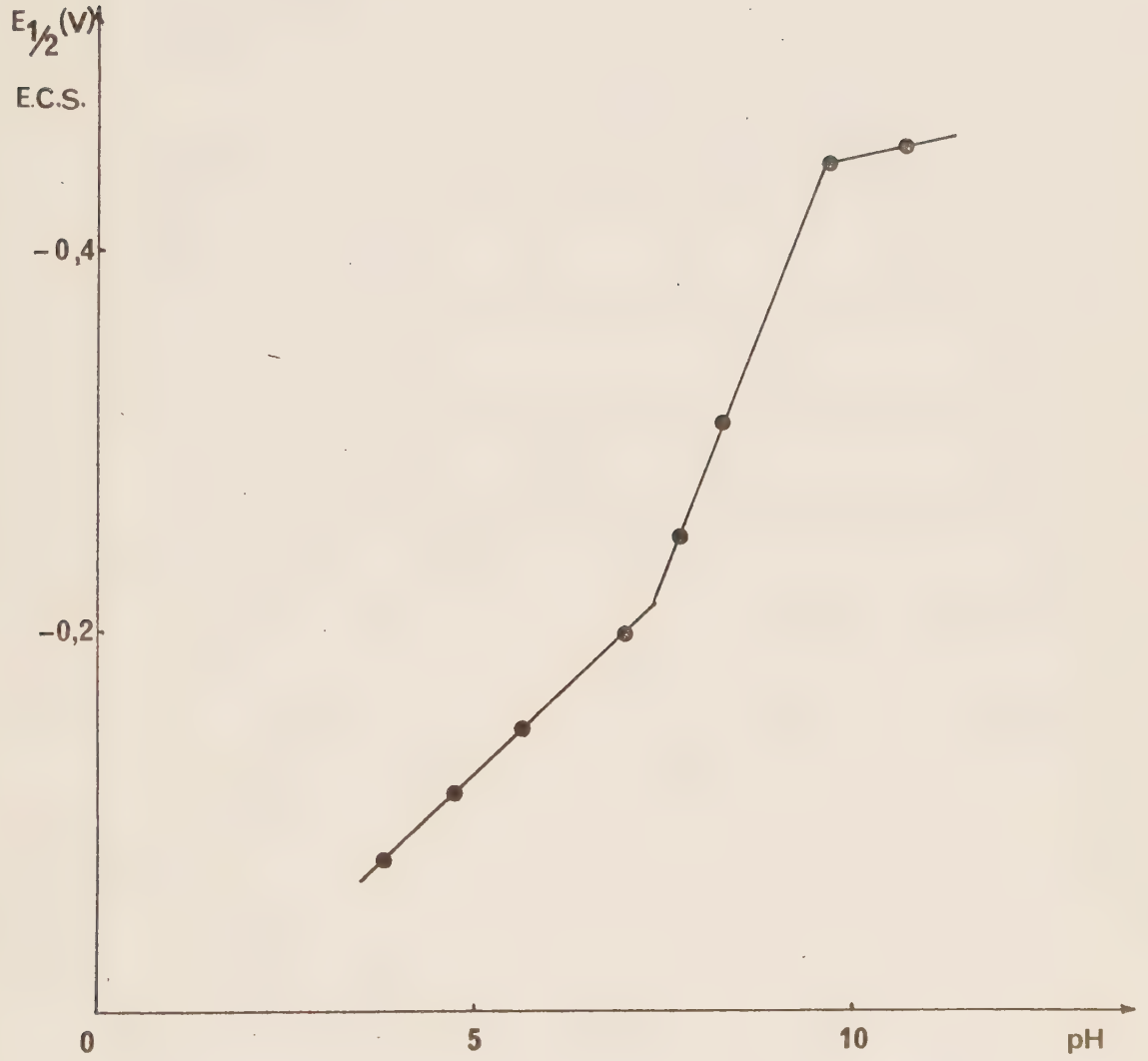


FIGURE II - 12

Système Cu^{2+} - H_4(HDTA) variation du $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH

Le cuivre est déterminé par gravimétrie de l'oxinate en précipitant l'oxinate de cuivre dans l'acétate d'ammonium 2 M.

L'ion Cu^{2+}, par son aptitude à former avec $H_4(HDTA)$ non seulement des complexes binucléaires déjà signalés, mais également des complexes polymères possède un comportement remarquable.

V - CHELATE DE Fe (II) et de Fe (III) AVEC L'ACIDE HEXAMETYLEN DIAMINE-TETRAACETIQUE.

a) Système Fe (II) HDTA.

La courbe de titrage d'un mélange d'ion Fe^{2+} et $H_4(HDTA)$ de composition L/M = 1 est donnée figure 13. On observe deux inflexions correspondant respectivement à deux et quatre moles de base ajoutées par mole d'acide.

La première est due à la formation d'un complexe diprotoné selon la réaction :

$$H_4(HDTA) + 2\ OH^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe\ H_2(HDTA) + 2\ H_2O$$

La deuxième inflexion correspond à la formation du complexe $Fe(HDTA)^{2-}$ selon la réaction :

$$Fe\ H_2(HDTA) + 2\ OH^- \rightleftharpoons Fe\ (HDTA)^{2-} + 2\ H_2O$$

La formation successive d'un complexe diprotoné et d'un complexe non protoné est analogue à celle observée dans le cas de Cr (II). Ce comportement est très différent de celui observé dans le cas du Cu (II) pour lequel la formation de complexes polynucléaires intervient. Pour des solutions de composition $L/M = \frac{1}{2}$ on observe également 2 inflexions. La première pour deux équivalents de base par mole de ligande. La seconde inflexion pour 4 équivalents de base par mole de ligande selon la réaction :

$$H_4(HDTA) + 4\ OH^- + 2\ Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe\ (HDTA)^{2-} + 4\ H_2O + Fe^{2+}$$

b) Système Fe (III) HDTA.

Composé binucléaire

Il n'a pas été possible de faire une étude potentiométrique dans le cas de Fe (III). En effet, une solution de composition L/M = 1 renfermant le ligande et de l'alun ferrique à la concentration 2.10^{-3} M précipite. L'analyse du composé obtenu conduit à attribuer la formule :

FIGURE II - 13

Courbes protométriques du système Fe^{2+} - H_4(HDTA) à 20°C et NaCl 0,1 M

a - $\left|H_3Na(HDTA)\right| = 5.10^{-3}$ M, $\left|Fe^{2+}\right| = 5.10^{-3}$ M

b - $\left|H_3Na(HDTA)\right| = 5.10^{-3}$ M, $\left|Fe^{2+}\right| = 10^{-2}$ M

$Fe_2(HDTA)\ SO_4,\ 6\ H_2O$

	C	H	N	Fe
Calculé	25,5	4,85	4,24	16,95
Trouvé	25,75	5,14	4,08	16,8

Le Fe (III) est dosé après réduction en Fe (II) par colorimétrie du complexe Fe (II) 1-10 phénanthroline (34).

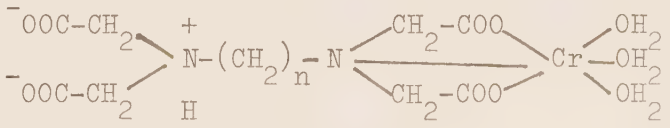
Composé mononucléaire

Cependant, en présence d'un excès de coordinat N. ZHIRNOVA, K. ASTAKHOV et S. BARKOV ont montré par spectrophotométrie l'existence du complexe monoprotoné FeH(HDTA) (9). Celui-ci se forme vers pH 3 et sa constante de stabilité a pour valeur 2.10^{10}.

Lorsqu'on dissout de l'hydroxyde de Fe (III) dans une solution de coordinat, la solution devient jaune. Après élimination de l'excès d'hydroxyde de Fe (III), on concentre la solution. On obtient un composé très soluble dans l'eau qui n'a pas été obtenu à l'état pur.

VI - CONCLUSION.

Les homologues supérieurs de l'E.D.T.A. forment avec Cr (III) des complexes MHL et ML^- dont les constantes de stabilité ont été déterminées.Ces complexes peuvent être obtenus par chauffage modéré de solutions renfermant un mélange équimolaire de ligande et d'ion métallique. Dans le cas de l'E.D.T.A. l'existence du complexe $CrH(EDTA)H_2O$ ne fait aucun doute en milieu acide. Un proton reste fixé sur un groupement carboxylique tandis que le deuxième atome d'azote est coordiné à l'ion métallique. Cependant, les pK des homologues supérieurs de l'E.D.T.A. ($n > 3$) sont si élevés que le proton reste fixé sur l'atome d'azote. Ainsi nous avons proposé la structure suivante pour CrHL :



L'acide $H_4(HDTA)$ forme également avec Cr(II), Fe(II) et Fe(III) des complexes protonés. Ces complexes protonés évoluent ensuite par alcalinisation en complexe CrL^-.

Si la catalyse par Cr (II) conduit à un complexe $Cr(BDTA)^-$ dans lequel les 2 atomes d'azote ont des positions voisines, la réaction est plus complexe avec $H_4(HDTA)$. L'oxydation par l'air du complexe $Cr(HDTA)^{2-}$

conduit à la formation d'un composé polymère.

Les coordinats ayant une longue chaine carbonée entre les deux atomes d'azote peuvent également former des composés binucléaires. Ainsi, nous avons montré que le ligande H_4(HDTA) possède une grande aptitude à former des composés binucléaires avec Cr (III), Cu (II), Fe (II) et Fe (III).

BIBLIOGRAPHIE

1 - G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN, Helv. Chim. Acta 31, 1948, 1029.

2 - G. SCHWARZENBACH et G. ANDEREGG, Zeit. anorg. allg. chem. 282, 1955, 286.

3 - G. ANDEREGG, Helv. chim. Acta 47, 1964, 1801.

4 - A. MULLER et Th. BERSIN, Helv. chim. Acta 38, 1955, 1708.

5 - YU. GALAKTIONOV et K. ASTAKHOV, Russ. J. Inorg. chem., 1963, 1309.

6 - A. KUZ'MENKO, Zhur. Neorg. Khim. 3, 1958, 1829.

7 - D. RYABCHIKOV, I. MAROV et YAO KA-MIN', Russ. J. Inorg. chem., 1963, 326.

8 - D. RYABCHIKOV, M. VOLYNETS et V. ZARINSKII, Zhur. Anal. Khim. 18, 1963, 542.

9 - N. ZHIRNOVA, K. ASTAKHOV et S. BARKOV, Russ. J. Phys. chem. 39, 1965, 952.

10 - I. GORELOV et M. KOLOSOVA, Zhur. Neorg. Khim. 14, 1969, 2187.

11 - V. KORNEV et M. KONYUKHOV, Russ. J. Phys. chem. 45, 1971, 1419.

12 - H. OGINO, S. KOBAYASHI et N. TANAKA, Bull. chem. Soc. Japan 43, 1970, 97.

13 - J. AIKEN, Chemistry et Industry, 1956, 1334.

14 - J. WEYH et R. HAMM, Inorg. chem. 7, 1968, 2431.

15 - G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN, Helv. chim. Acta, 31, 1948, 1029.

16 - G. ANDEREGG, Helv. chim. Acta 50, 1967, 2333.

17 - G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN, Helv. chim. Acta 31, 1948, 459.

18 - C. FURLANI, G. MORPURGO et G. SARTORI, Zeit. anorg. allg. chem. 303, 1960, 1.

19 - P. SOUCHAY, P. GOUZERH et A. RICARD, Colloques Internationaux du CNRS n° 191, Paris 1969.

20 - R. HAMM, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1953, 5670.

21 - C. BALHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory (Mc Graw Hill, 1962).

22 - J. PERUMAREDDI, J. Phys. chem. 71, 1967, 3155.

23 - P. GOUZERH, C.R. Acad. Sci. Paris 269, 1969, 269.

24 - P. GOUZERH, J. chim. Phys. 68, 1971, 758.

25 - D. SAWYER et P. PAULSEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 1960, 4191.

26 - H. OGINO, J. CHUNG et N. TANAKA, Inorg. Nucl. chem. Letters 7, 1971, 125.

27 - J. HUNT et J. EARLEY, J. Amer. chem. Soc. 82, 1960, 5312.

28 - R. PECKSOK, L. SHIELDS et W. SCHAEFER, Inorg. chem. 3, 1964, 114.

29 - H. OGINO et N. TANAKA, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1968, 1622.

30 - H. OGINO et N. TANAKA, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1968, 2411.

31 - Inorg. chem. 9, 1970, 1.

32 - A. SARGESON, Conformations of coordinated chelates dans transition Metal chemistry R.L. CARLIN ed. Marcel DEKKER, New-York 1966, vol. 3, p. 303.

33 - J. WALSH et J. EARLEY, Inorg. chem. 3, 1964, 343.

34 - G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique (Masson 1961, p. 738).

CHAPITRE III

POLYMERES DE COORDINATION

I - REACTIONS DE POLYMERISATION.

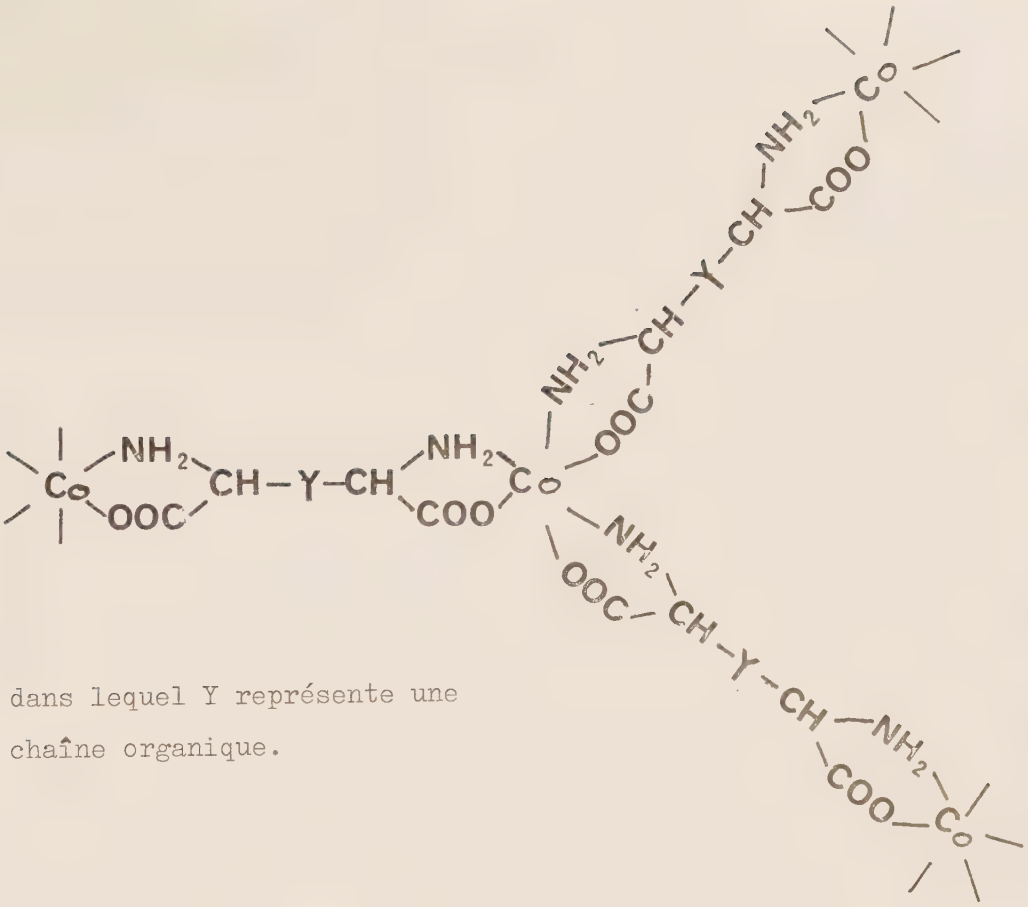
A - INTRODUCTION

Il est bien connu que la formation de chélates avec des coordinats polydentés peut conduire à des composés polymères (1), (2), (3).

Il existe trois techniques principales d'obtention de ces composés : polymérisation au moyen de la coordination, polymérisation du monomère qui contient l'atome métallique coordiné et métallation d'un polymère purement organique qui contient des groupes donneurs convenablement situés. Cette classification n'est pas parfaite car il existe des réactions pour lesquelles les techniques précédentes se recoupent.

Dans la polymérisation au moyen de la coordination, le polymère est formé par l'union d'un coordinat polyfonctionnel avec deux ou plusieurs ions métalliques, chacun d'eux étant relié à son tour à deux coordinats ou plus. Le degré de ramification des polymères de ce type est déterminé principalement par la coordinence de l'ion métallique et le nombre de centres coordinateurs du coordinat. La combinaison entre un coordinat bis bidenté et un ion métallique tétracoordiné ou entre un coordinat bis tridenté et un ion métallique hexacoordiné conduit à des polymères linéaires si la formation d'un chélate avec les deux groupements coordinateurs et le même ion métallique n'est pas possible (en raison, par exemple, de l'éloignement de ces groupements).

Un coordinat bis bidenté et un ion métallique hexacoordiné peuvent donner des produits polymérisés très ramifiés. Par exemple, avec un bis (α-aminoacide) et l'ion Co^{3+} (4), il se forme un polymère ramifié tridimensionnel de formule :



dans lequel Y représente une chaîne organique.

Les deux groupements coordinateurs d'un ligande bistridenté tel que l'E.D.T.A. forment avec le même ion Cr (III) un chélate très stable. En milieu alcalin FURLANI et Coll. (5) ont montré la formation du composé hydroxo $Cr(EDTA)(OH)^{2-}$ par ionisation d'une molécule d'eau de coordination. Il y a ensuite substitution d'un groupement carboxylate coordiné par OH^- avec formation du composé dihydroxo $Cr(EDTA)(OH)_2^{3-}$. Le cycle chélaté pentagonal est très stable. Il n'en n'est pas de même avec les homologues supérieurs de l'E.D.T.A. $(HOOC-CH_2)_2N-(CH_2)_n-N(CH_2-COOH)_2$ ($n > 2$) pour lesquels la stabilité du cycle décroit lorsque n augmente. La possibilité d'obtenir ainsi des polymères de coordination est favorisée, chaque groupement fonctionnel $-N(CH_2CO_2H)_2$ se comportant de façon indépendante. Il y a coordination entre les groupements iminodiacétates de la molécule et deux ions métalliques différents. Les réactions de polymérisation dépendent non seulement de la nature du coordinat mais également de la nature de l'ion métallique ; nous avons pour cette raison choisi le Cr (III) qui donne lieu aisément à des réactions de condensation (6).

Ces polymères se distinguent des espèces polynucléaires étudiées dans le chapitre I par la masse molaire élevée des composés et par la nature des groupements coordinateurs (absence d'ions hydroxyles OH : ceux-ci n'intervenant que pour dépolymériser).

B - PREPARATION DES CHELATES.

1°) $[Cr(PDTA)Na]_n$

La solution de Cr (III) utilisée est une solution de $Cr(H_2O)_6(ClO_4)_3$ dans $HClO_4$ préparée par réduction de CrO_3, dissous dans $HClO_4$, avec H_2O_2. Le Cr (III) est dosé sous forme chromate après oxydation avec H_2O_2 en milieu alcalin, par colorimétrie à 370 nm. L'acidité totale est déterminée par potentiométrie après échange sur résine cationique DOWEX 50 W X 8 forme H^+ pour retenir le Cr (III).

L'ion Cr^{3+} ayant la configuration électronique d^3 sa réactivité est faible. La formation du complexe et la condensation ne peuvent se faire à température ordinaire ; par contre, l'élévation de température favorise le processus de polymérisation. On chauffe à reflux à l'aide d'un bain d'huile porté à 120°C pendant 2 h $\frac{1}{2}$ une solution contenant 0,005 mole de coordinat et 0,005 mole de $Cr(ClO_4)_3$. Lorsque la solution se colore en rouge, on ajoute par fractions $NaHCO_3$ jusqu'à pH = 5 environ. Après chauffage on complète la solution avec de l'eau dans une fiole de 50 ml. A partir de cette solution de réserve nous préparons pour la détermination des masses molaires trois solutions diluées 2.10^{-2} M, 10^{-2} M et $0,5.10^{-2}$ M en Cr (III). Comme il se forme du perchlorate de sodium dans la solution lors de la formation du complexe, nous avons complété les solutions à centrifuger avec $NaClO_4$ de telle sorte que la concentration en électrolyte soit 0,2 M.

2°) $[(BDTACr)Na]_n$

a - Le mode opératoire est analogue à la préparation de l'espèce polymère $[(PDTACr)Na]_n$. 0,005 mole de coordinat $H_4(BDTA)$, $2H_2O$ sont dissous dans 60 ml d'eau contenant 0,01 mole de bicarbonate de sodium. On ajoute 0,005 mole de $Cr(ClO_4)_3$, puis la solution est agitée et chauffée au reflux dans un bain d'huile porté à 120°C. Lorsque le complexe en milieu acide est formé (coloration violette de la solution), on ajuste le pH vers 5 en versant par fractions du $NaHCO_3$. En continuant le chauffage le pH diminue légèrement et la solution devient rouge et visqueuse. Après

2 h $\frac{1}{2}$ (au total) de chauffage, on obtient un mélange de solution et de gel qu'une centrifugation à 5000 tours mn^{-1} permet de séparer.

Il existe entre le coordinat et l'atome métallique des liaisons fortes de coordinence qui assurent à l'ensemble du polyélectrolyte une structure stable. Le gel se redissout dans l'eau par chauffage, mais il est reformé par addition de sel neutre $NaClO_4$, ce qui montre la réversibilité de cette formation. L'action de l'électrolyte même en faible quantité annule la charge superficielle du colloïde moléculaire et diminue sa stabilité.

b - Influence de la concentration et de la nature de l'électrolyte support.

Diverses expériences ont été réalisées avec un sel neutre de concentration 0,2 M ou 0,1 M. Après séparation du gel par centrifugation et remise en solution, l'addition de sel neutre fait floculer le gel.

Nous avons étudié l'influence de différents sels neutres tels que $NaClO_4$, NaCl, LiCl et $N(CH_3)_4Cl$. Pour ces trois derniers électrolytes nous avons utilisé une solution de $CrCl_3$ pour former le polymère. Quelque soit la nature de l'électrolyte le gel remis en solution flocule. Cette floculation est totale et il ne reste plus d'espèce polymère en solution. La masse du gel ne peut donc être déterminée par ultracentrifugation puisqu'il est nécessaire d'opérer en présence de sel neutre.

Il reste en solution dans le sol des espèces polymères et il nous a paru intéressant de déterminer leur masse.

Nous avons utilisé pour doser les ions Cl^- (concentration du sel neutre) la potentiométrie par argentométrie avec un fil d'argent comme électrode indicatrice.

3°) $\left[(HDTACr)Na\right]_n$

Le mode opératoire est analogue aux précédents. On obtient une solution de couleur rouge qui peut se gélifier pour des concentrations en complexe supérieures à 0,1 M.

Ce polymère a pu être obtenu à l'état solide. On opère à partir de $H_4(HDTA)$ et de $Cr(ClO_4)_3$ et on ajuste le pH avec $KHCO_3$ jusqu'à pH 5. Après réaction, on filtre $KClO_4$ et on concentre la solution. Le composé est ensuite précipité par l'éthanol, puis séché à l'alcool et à l'éther.

La microanalyse donne les résultats suivants pour le composé :

$(CrHDTA)K, 4H_2O$

Calc.	C 33,10	H 5,53	N 5,53
trouvé	C 33,38	H 5,60	N 5,74

Mis en solution aqueuse ce polymère présente le phénomène de gonflement.

Pour étudier l'influence de la température sur le processus de polymérisation nous avons également préparé des solutions dans un bain thermostaté à 60°C et mesuré la masse des polymères formés au bout de 3 jours.

II - MESURE DES MASSES MOLAIRES DE CHELATES DE CHROME (III).

A - METHODE D'ETUDE.

L'étude des réactions de polymérisation n'a fait l'objet que de travaux relativement récents, car la méthode potentiométrique n'est pas suffisamment précise pour déterminer les degrés de condensation de ces chélates métalliques lorsqu'ils sont élevés alors que la détermination des masses molaires par ultracentrifugation semble indiquée.

Dans cette technique, le comportement d'une molécule est déterminé par l'intensité du champ gravitationnel, du coefficient de frottement et du potentiel chimique de la solution. On peut déterminer la masse des particules qui sédimentent ainsi que la polymolécularité et la distribution en masses molaires. Le problème de la condensation en solution aqueuse de nombreux ions a été éclairci par ultracentrifugation analytique par JOHNSON, KRAUS et Coll. (7) à (13). L'hydrolyse de Fe (III) conduit à des solutions contenant un polymère qui a été caractérisé et dont la masse a été déterminée par cette méthode (14). D'autres systèmes inorganiques de condensation moins élevée tels que des chélates polynucléaires de Th (IV) et Zr (IV) avec divers acides aminopolycarboxyliques (15) ou de Mo (VI) avec l'acide tartrique (16) ont été également étudiés par ultracentrifugation.

B - PRINCIPE

1°) Moyenne utilisée.

La masse molaire d'un soluté n'est une grandeur univoque que dans le cas où toutes les molécules ont même masse. Si plusieurs espèces de masse différente coexistent, on utilise une grandeur moyenne.

Soit n_i le nombre de molécules de masse molaire M_i, la masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_\omega$ est définie par l'équation :

$$\overline{M}_\omega = \frac{\sum_{i=1}^{i=p} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{i=p} n_i M_i}$$

La méthode décrite ci-dessous permet d'étudier la polymolécularité d'une solution et conduit à la grandeur $\overline{M}_\omega$.

2°) Equation de Svedberg.

Soit une particule de masse m et de volume spécifique partiel $\overline{V}$ dans un solvant de masse volumique ρ_o tournant autour d'un axe situé à la distance r avec une vitesse angulaire ω.

La relation de SVEDBERG (17) s'écrit :

$$M = \frac{RT}{(1 - \overline{V}\,\rho_o)}\,\frac{s}{D}$$

s caractérise la solution étudiée : on l'appelle coefficient de sédimentation

D coefficient de diffusion

R constante des gaz parfaits

T température absolue

$\overline{V}$ volume spécifique partiel du soluté

ρ_o masse volumique du solvant

Si le soluté est isomoléculaire, on voit qu'il suffit de mesurer la vitesse de déplacement des particules et leur coefficient de diffusion pour déterminer M.

Diverses méthodes sont à envisager selon les constantes molaires du soluté :

- l'équilibre de sédimentation
- la vitesse de sédimentation
- la transition vers l'équilibre de sédimentation

3°) Equilibre de sédimentation.

Dans une cellule à remplissage homogène, la sédimentation tend à accumuler les particules au fond de la cellule. Les forces de diffusion,

proportionnelles au gradient de concentration, tendent au contraire à les ramener vers l'axe de rotation. Au bout d'un certain temps les particules ne se déplacent plus. Il y a équilibre de sédimentation. Les flux de sédimentation $J_{s,r}$ et de diffusion $J_{d,r}$ sont égaux en tout point de la cellule de distance r à l'axe de rotation. Le flux dans un élément de volume de la cellule de centrifugation situé à la distance r est égal à: $J = J_{s,r} + J_{d,r}$

$$J_{s,r} = C_r\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_r = s\omega^2 rC_r$$

et $J_{d,r} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r$

à l'équilibre $J_r = 0 \quad s\omega^2 rC_r = D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r$ par suite $\frac{s}{D} = \frac{\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r}{\omega^2 rC_r}$

L'équation de Svedberg s'écrit :

$$M = \frac{RT\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r}{(1-V\rho_o)\,\omega^2 rC_r}$$

Cette formule permet de calculer M, si l'on peut mesurer C en fonction de r, la connaissance de s et de D n'est plus nécessaire.

4°) Transition vers l'équilibre de sédimentation.

ARCHIBALD a montré (18) que l'équation ci-dessus pouvait être appliquée pour deux valeurs particulières de r, au ménisque et au fond de la cellule, sans attendre que l'équilibre de sédimentation soit atteint pour l'ensemble de la solution. En effet, le flux de soluté étant nul, l'équilibre thermodynamique est toujours réalisé au ménisque et au fond de la cellule. L'avantage de cette méthode est de nécessiter des vitesses plus faibles et des temps de centrifugation plus courts que pour l'équilibre de sédimentation.

La détermination de M implique la connaissance de la concentration C_m, du gradient de concentration $(\partial C/\partial r)_m$ au ménisque et du volume spécifique partiel $\bar{V}$ du soluté.

C - MODE OPERATOIRE

La vitesse de sédimentation des composés étudiés étant faible, nous avons utilisé la méthode d'ARCHIBALD.

1°) Mesure du volume spécifique partiel du soluté.

Le terme de flottaison $1-\bar{V}\rho_o$ est déterminé par mesures de densité à 20°C.

Le soluté est mis en solution en général dans $NaClO_4$ 0,2 M de masse volumique ρ_o. On mesure la masse volumique ρ d'une solution de volume total V et de concentration $C(g/cm^3)$ en soluté. La masse de cette solution est $M = V\rho$, celle du soluté CV et par suite la masse du solvant $(\rho - C)V$. On en déduit la relation :

$$V = (\rho - C)\frac{V}{\rho_o} + CV\bar{V}$$

et par suite :

$$\rho = \rho_o + C(1 - \rho_o\bar{V})$$

La courbe $\rho = f(c)$ est une droite dont la pente est le terme de flottaison $1 - \bar{V}\rho_o$.

2°) Mesure de C_m et $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_m$.

L'ultracentrifugeuse analytique utilisée dans nos expériences est un appareil Beckman, type E, équipé de l'optique Schlieren et des rotors AnD ou AnH. Les cellules en Kel F sont en forme de secteur pour éviter les courants de convection et d'épaisseur 12 mm ou 30 mm et 4° d'angle. Nous avons utilisé des cellules soit à simple secteur soit à double secteurs (l'un des secteurs contient le solvant, l'autre la solution). La température des expériences est 20°C. La vitesse de régime est généralement de 48.000 tours/mn. Au cours de la centrifugation la variation $\partial C/\partial r$ de la concentration en fonction de r dans la cellule est donnée sous la forme proportionnelle $\partial n/\partial r$ fourni par l'optique Schlieren $\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial r} \times \frac{\partial C}{\partial n}$. L'incrément d'indice de réfraction du soluté par rapport au solvant $\frac{dn}{dc}$ nécessaire pour relier ces grandeurs est mesuré soit à l'aide d'un réfractomètre différentiel Bellingham et Stanley thermostaté à 20°C, soit à partir d'une centrifugation complémentaire à vitesse faible en cellule à frontière synthétique.

Les mesures $\frac{\partial n}{\partial r} = f(r)$ sont enregistrées sur des clichés pris à intervalles réguliers et agrandis. La figure 1 représente la projection agrandie d'un cliché Schlieren sur une feuille de papier. Les deux bandes sombres correspondent au recouvrement partiel des trous références du contrepoids avec les deux arêtes de référence L.R.I. et L.R.E. repères fixes. On observe successivement de gauche à droite : le repère L.R.I. et la zone d'air située au-dessus du liquide limitée par le ménisque M. Ensuite, apparaît la courbe de gradient d'indice pour laquelle trois zones peuvent être distinguées : une zone près du ménisque où la concentration du soluté diminue, une zone de concentration constante (zone plateau de concentration C_p très voisine de Co) et une zone près du fond de la cellule où la concentration en soluté augmente. La seconde bande sombre située après le fond de la cellule correspond au repère L.R.E.. La concentration C_m au ménisque est égale à la concentration C_p sur la zone plateau diminuée de ΔC, proportionnelle à l'aire hachurée sur la figure, soit $\Delta C = k_c A_m$. A_m est mesuré par planimétrie. La variation de concentration au ménisque $(\partial C/\partial r)_m$ est proportionnelle à $(\partial n/\partial r)_m = y_m$ (hauteur sous le gradient de concentration au ménisque) soit $(\partial C/\partial r)_m = k_g y_m$, k_c et k_g sont des constantes qui dépendent des caractéristiques optiques de l'ultracentrifugeuse, de l'agrandisseur et de $\frac{dn}{dc}$.

On démontre que :

$$\Delta C = \frac{\operatorname{tg} \theta}{eLm_x m_y E^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)} \quad A_m = k_c A_m = \frac{k_g}{m_x E} A_m$$

$$\left(\frac{dc}{dr}\right)_m = \frac{\operatorname{tg} \theta}{eLm_y E \left(\frac{dn}{dc}\right)} \quad y_m = k_g y_m$$

où les différents symboles ont la signification suivante :

L bras de levier du système optique schlieren = 59,32 cm

m_x facteur d'agrandissement horizontal du système optique schlieren 2,147 cm

m_y facteur d'agrandissement vertical 3,352 cm

θ angle de diaphragme schlieren choisi de manière à obtenir le meilleur cliché

e épaisseur de la cellule qui dépend de la concentration initiale du soluté

E grandissement de l'agrandisseur ayant servi à reproduire les plaques photographiques obtenues.

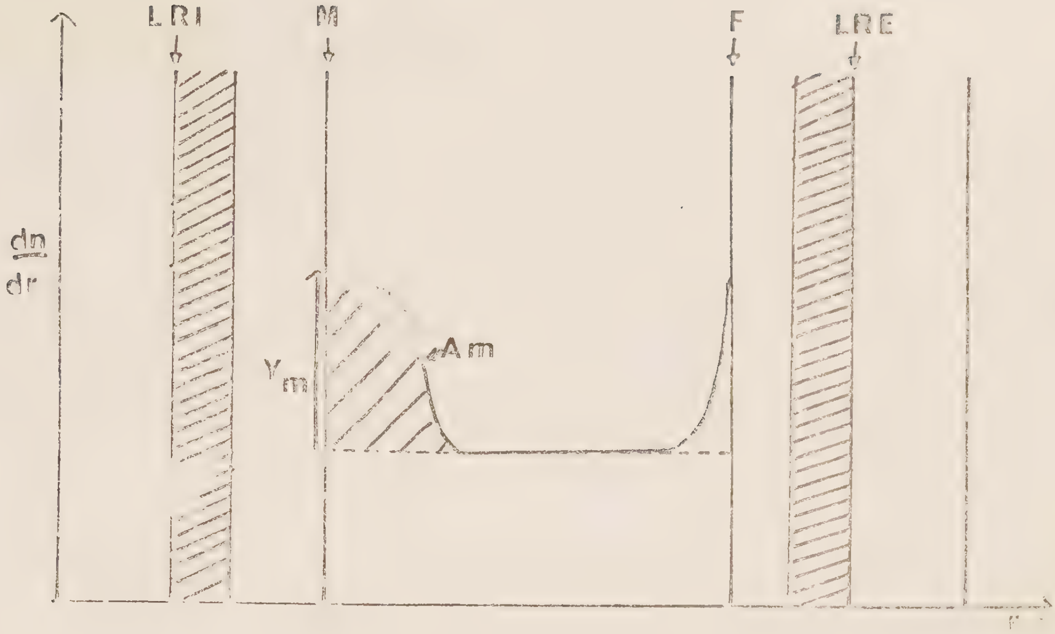
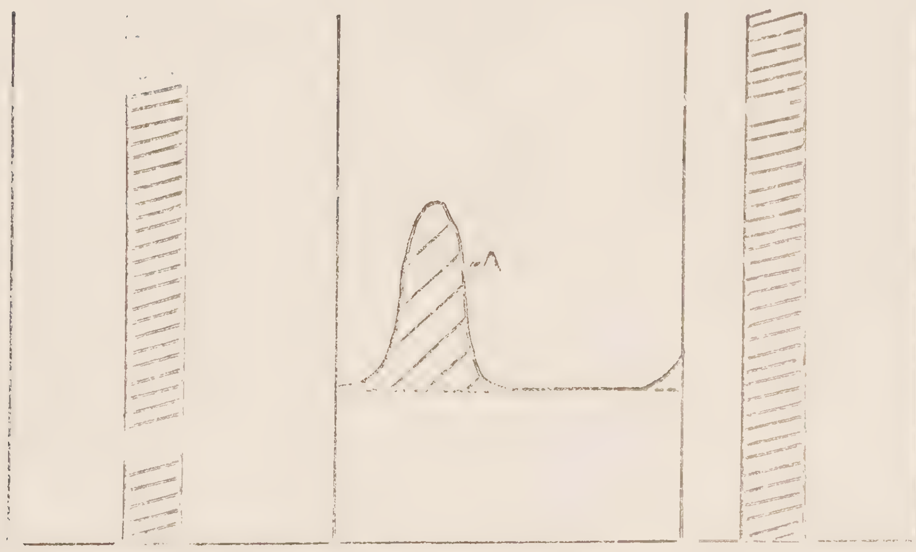


FIGURE III - 1

[illegible] obtenu avec la méthode d'[illegible]



[illegible]

[illegible] obtenu [illegible]

Au ménisque la relation de Svedberg s'écrit :

$$M = \frac{RT}{(1-\bar{V}\rho_o)\omega^2 r_m (C_p - \Delta C)} \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_m$$

soit :

$$M(1-\bar{V}\rho_o)C_p - M(1-\bar{V}\rho_o)\Delta C = RT\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_m$$

en portant $q_m = \frac{RT}{\omega^2 r_m} \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_m$ en fonction de ΔC, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est : $(q_m)_o = M(1-\bar{V}\rho_o)C_p$.

D - RESULTATS

1°) $[(CrPDTA)Na]_n$

La solution à centrifuger est 2.10^{-2} M en complexe soit $C_o = 7,54.10^{-3}$ g ml^{-1} calculé à partir du composé (CrPDTA)Na de masse molaire M = 377. PEDERSEN (19) en étudiant l'influence de la charge sur la sédimentation des polyélectrolytes a montré qu'il y avait deux types d'effet de sel. Un effet primaire de charge résulte de la différence de sédimentation du polymère et du cation ce qui introduit une différence de potentiel qui ralentit la migration de l'ion le plus lourd. L'addition d'un électrolyte support réduit l'intensité du champ électrique, la valeur de la masse molaire calculée approche celle de la masse molaire réelle. Un effet secondaire intervient lorsque l'électrolyte support est formé d'ions de coefficients de sédimentation différents. Comme il apparaît du $NaClO_4$ dans la solution par formation du complexe nous avons complété les solutions à centrifuger avec $NaClO_4$ de telle sorte que la concentration en électrolyte support soit 0,2 M.

La solution étant colorée en rouge, les clichés pris avec des cellules à double secteur ne sont pas nets et le dépouillement imprécis. Aussi deux centrifugations sont nécessaires. La première centrifugation est effectuée avec le chélate métallique et le sel neutre $NaClO_4$ 0,2 M ; la deuxième avec le sel neutre seul. Les volumes utilisés pour les deux centrifugations sont identiques.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

rotor AnH e = 12 mm

$\theta = 40°$

vitesse de régime 48.000 tours/mn

température : 20°C

intervalle entre deux clichés photographiques : 8 mm

Sur chaque agrandissement nous avons mesuré y_m, A_m et les distances LRI ⟷ LRE et LRI ⟷ M. Pour l'exploitation de ces résultats il est nécessaire de connaître plusieurs grandeurs.

- détermination de E et r_m (distance de l'axe du rotor au ménisque).

$$m_x E = \frac{\text{(LRI-LRE) mesuré sur l'agrandissement}}{\text{(LRI-LRE) réel}} = \frac{22,1}{1,651} = 13,38$$

d'où $E = 6,23$

r_m se déduit de la distance réelle axe du rotor à LRI (5,700 cm) et de LRI ⟷ M mesuré sur le dessin (2,9 cm) corrigée par les 2 facteurs d'agrandissement

$$r_m = 5,700 + \frac{2,9}{13,38} = 5,916$$

- détermination de $(1-\bar{V}\rho_o)$.

Ce terme de flottaison correspond à la pente de la droite $\rho = f(c)$ et a été trouvé égal à 0,500.

- détermination de l'incrément d'indice de réfraction $\frac{dn}{dc}$.

A l'aide d'un réfractomètre différentiel, on obtient Δn, différence d'indice entre le solvant et la solution étudiée. La droite $\Delta n = f(c)$ a pour pente $\frac{dn}{dc}$. Pour des solutions variant de 0 à $7,54.10^{-3}$ g ml^{-1} on trouve $\frac{dn}{dc} = 0,154$.

$\frac{dn}{dc}$ est déterminé également à partir d'une centrifugation complémentaire à faible vitesse en cellule à frontière synthétique. Celle-ci permet en cours de centrifugation d'injecter une zone de solvant pur devant le soluté, on détache du ménisque toutes les particules. L'allure du cliché est représentée sur la figure 2. La différence d'indice de réfraction Δn entre la solution et le solvant est donnée par la relation :

$$\Delta n = A \frac{tg\,\theta}{Lem_x m_y E^2}$$

A étant l'aire sous le gradient de concentration.

$\frac{dn}{dc} = \frac{\Delta n}{\Delta C}$ ΔC étant la concentration de la solution

On obtient : $\frac{dn}{dc} = 0,153$

Comme nous l'avons vu précédemment selon TRAUTMAN, une centrifugation en transition vers l'équilibre peut se dépouiller en portant q_m en fonction de ΔC_m (fig. 3) et en extrapolant q_m pour $\Delta C_m = 0$. $(q_m)_o$ est relié à la masse molaire du soluté par la relation

$$(\bar{M}_{app})_W = \frac{(q_m)_o}{(1-\bar{V}\rho_o)C}$$

$(q_m)_o = 9,80$ soit $(\bar{M}_{app})_W = 2600$

La masse du monomère étant 377, le résultat précédent implique une condensation de $\frac{2600}{377} = 6,90$.

Une deuxième expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

$C_o = 10^{-2}$ M soit $3,77.10^{-3}$ g ml^{-1}
vitesse régime V = 48.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 2,53.10^7$ rd^2/s^2
rotor AnE e = 3 cm
E = 6,20 r_m = 5,992 cm $\theta = 50°$

Les clichés sont pris toutes les 8 minutes. La figure 4 donne les résultats obtenus $q_m = f(\Delta C_m)$.
Dans cette expérience $(q_m)_o$ est égal à 5,125 soit $(\bar{M}_{app})_W = 2710$ et la condensation $\frac{2710}{377} = 7,2$.

2°) $\left[(CrBDTA)Na \right]_n$

Les mesures d'ultracentrifugation ont été réalisées sur le sol après séparation du gel à l'aide d'une centrifugation complémentaire. Au lieu de porter q_m en fonction de ΔC_m, on porte $q_m/C = f(\Delta C_m/C)$ ou $q^* = f(\Delta C_m^*)$.

Quand le système est pauci moléculaire à deux composants, on obtient deux droites (20).

L'indice 1 désigne le composant 1 le plus rapide, donc de masse molaire la plus élevée, l'indice 2 le composant 2 le plus lent et l'indice 0 la concentration globale de la solution.

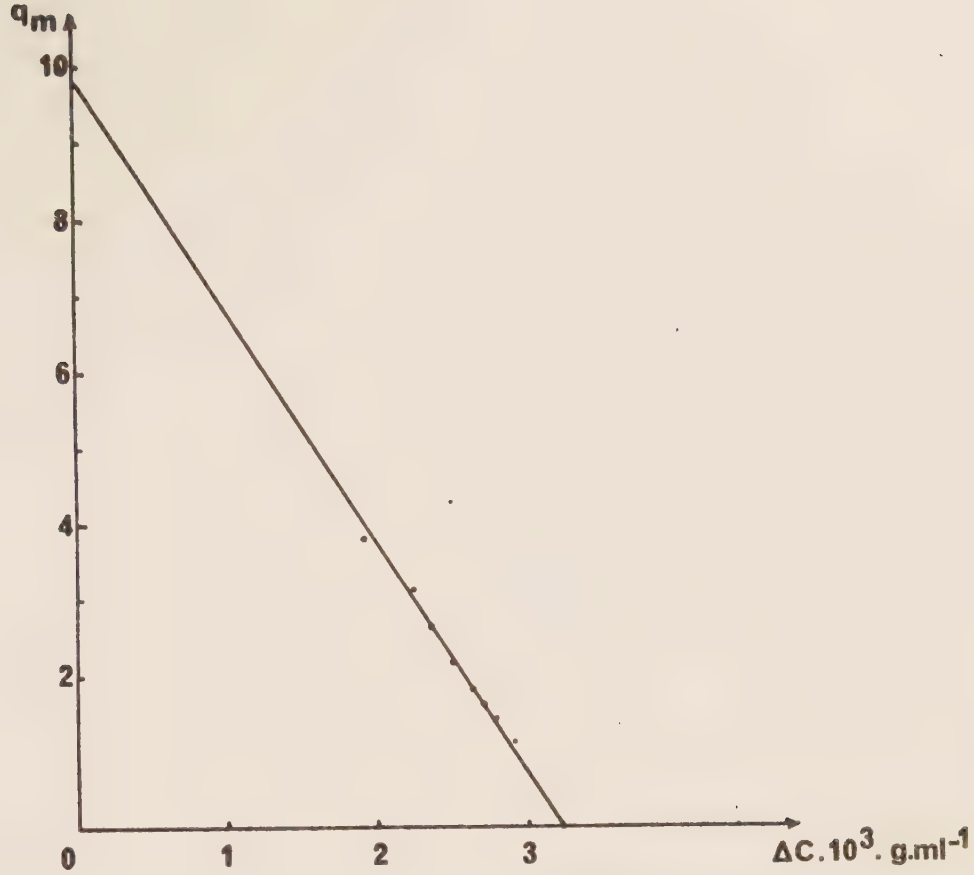


FIGURE III - 3

$\left[Cr(PDTA)Na\right]_7$ $\left|Cr^{3+}\right|$ = 7,54.10^{-3} g ml^{-1}

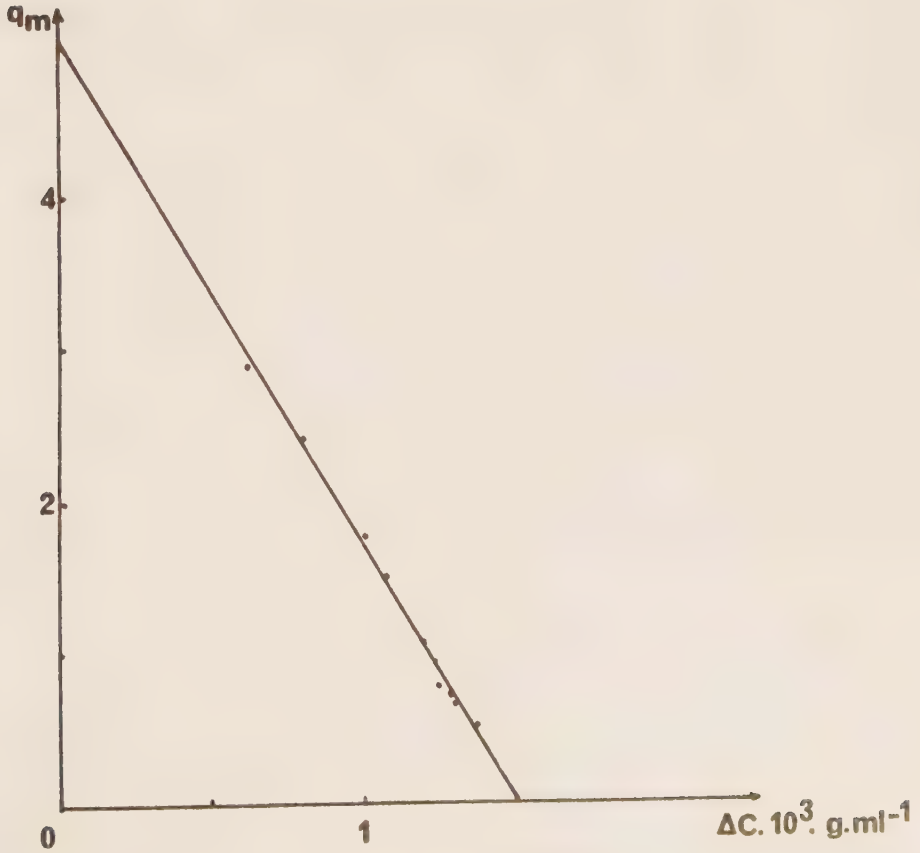
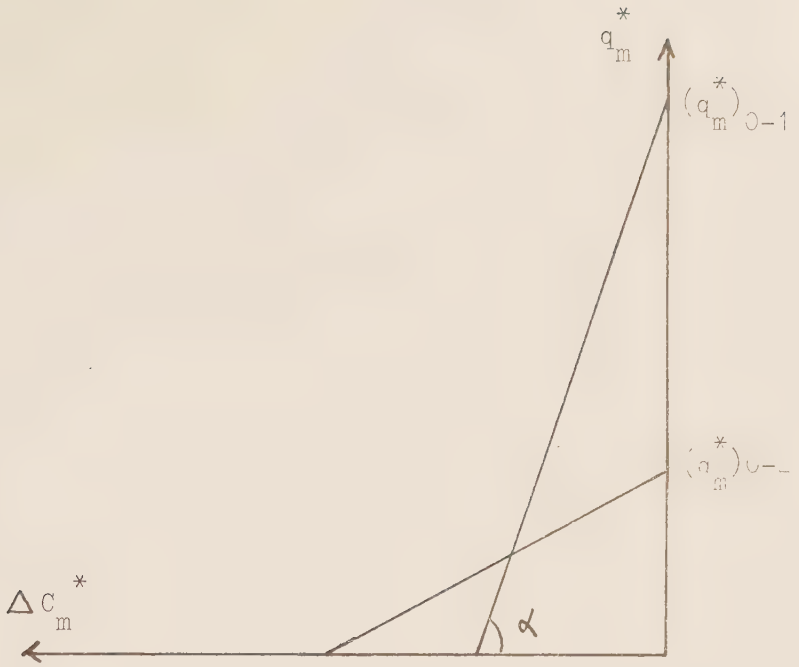


FIGURE III - 4

$\left[Cr(PDTA)Na\right]_7$ $\left|Cr^{3+}\right|$ = 3,77.10^{-3} g ml^{-1}



On considère que les incréments d'indice $\frac{dn}{dc}$ des deux espèces en présence sont égaux entre eux et à l'incrément d'indice moyen déterminé à partir de la solution. ERLANDER et FOSTER (20) ont démontré les relations suivantes qui permettent de déterminer la masse de chacune des espèces :

$$\frac{C_1}{C_o} = \frac{\left[(q_m^*)_{o-1} - (q_m^*)_{o-2}\right]^2}{(q_m^*)^2_{o-2} + (q_m^*)_{o-1}\left[tg\alpha - 2(q_m^*)_{o-2}\right]}$$

$$M_1 = \frac{1}{1-\bar{V}_1\rho_o}\left[\frac{C_o}{C_1}(q_m^*)_{o-1} - (q_m^*)_{o-2}\right]$$

$$M_2 = \frac{(q_m^*)_{o-2}}{1-\bar{V}_2\rho_o}$$

Pour les termes de flottaison $1-\bar{V}\rho_o$ on fait la même approximation que pour les incréments d'indice. On considère : $\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \bar{V}$

L'expérience est réalisée à deux vitesses différentes 20.000 et 36.000 tours/mn.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$\left[(CrBDTA)Na\right] = 0,95.10^{-2}$ M soit C = $3,98.10^{-3}$ g ml^{-1} (NaCl) = 0,165 M

V = 20.000 t/mn V = 36.000 t/mn rotor AnE Δr_m = 0,184 cm

$\omega^2 = 0,44.10^7$ $\omega^2 = 1,42.10^7$ e = 3 cm

$\theta = 55°$ E = 6,37 r_m = 5,884

$tg\theta = 1,428$ $\frac{dn}{dc} = 0,154$

$1-\bar{V}\rho_o = 0,467$

Le tableau I donne un exemple de dépouillement des clichés selon TRAUTMAN.

	Cliché n°	A_m cm^2	$\Delta C_m\ 10^3$	ΔC_m^*	y_m	q_m	q_m^*
V=20.000 t/mn	1	3,75	0,672	0,169	12,4	28,35	7130
	2	4,42	0,79	0,198	8,5	19,45	4890
	3	4,62	0,827	0,208	6,2	14,7	3696
	4	4,98	0,892	0,224	4,5	10,30	2590
	5	5,04	0,903	0,227	3,6	8,24	2070
	6	5,27	0,944	0,237	3	6,86	1725
	7	5,41	0,969	0,243	2,6	5,95	1495
V=36.000 t/mn	8	7,01	1,255	0,315	5,8	4,12	1035
	9	7,29	1,305	0,328	4,5	3,2	805
	10	7,46	1,335	0,335	3,9	2,77	696
	11	7,90	1,415	0,355	3,6	2,56	642
	12	8,09	1,450	0,365	3	2,13	536

TABLEAU I

Une autre expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

$V = 40.000$ t/mn — $C = 7,96.10^{-3}$ g ml^{-1} — (NaCl) = 0,165 M

$\omega^2 = 1,755.10^7$ — rotor AnH — $\Delta r_m = 0,223$

$\theta = 55°$ — e = 1,2

$tg\theta = 1,428$ — E = 6,5 — $r_m = 5,923$

$\frac{dn}{dc} = 0,154$

$1-\bar{V}\rho_o = 0,467$

La figure 5 représente $q_m^* = f(\Delta C_m^*)$ pour les deux expériences précédentes.

$(q_m^*)_{o-1} = 20.800$

$(q_m^*)_{o-2} = 970$

Par suite $\frac{C_1}{C_o} = 0,236$

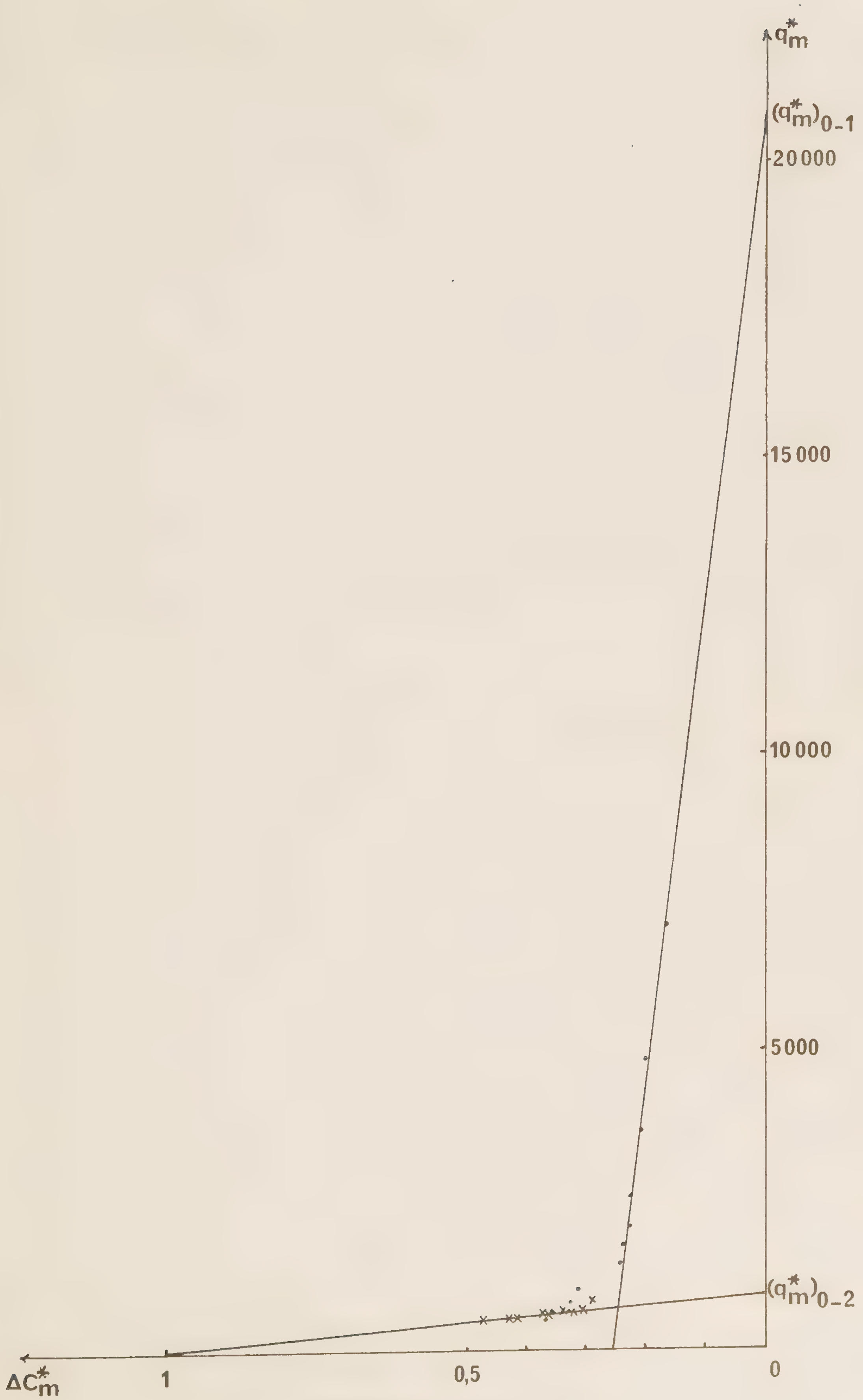


FIGURE II – [illegible]

• [illegible]

× [illegible]

$$\text{et } M_1 = \frac{1}{0,467}\left[\frac{1}{0,232} \times 20.800 - 970\right] = 190.000$$

$$M_2 = \frac{1}{0,467}\ 970 = 2075$$

Le sol contient donc deux espèces de masse molaire très différente. Il est probable que l'espèce de masse M_2 représente un stade de polymérisation intermédiaire et que le gel ne contienne que le polymère de masse molaire moyenne égale à environ 190.000. La masse du gel ne peut être déterminée par ultracentrifugation à cause de la floculation en présence d'électrolyte indifférent. A notre connaissance c'est le premier polymère de coordination de ce type ayant un nombre d'atomes (450 environ) aussi élevé. Un des facteurs limitant la croissance du polymère est le pH. En effet, lorsque le pH est supérieur à 7, la solution n'a plus l'aspect d'un gel. Les sucres forment avec le Fe (III) des hauts polymères (21) P. SALTMAN a montré par ultracentrifugation et filtration sur gel que le complexe formé avec le fructose et le Fe (III) avait une masse molaire comprise entre 30.000 et 60.000.

3°) $\left[\text{(HDTACr) Na}\right]_n$

a) Polymère de condensation maximum.

Les centrifugations des solutions de polymères ont été effectuées dans une cellule à double secteur.

Conditions opératoires :

$C_o = 2.10^{-2}$ M soit $8,38.10^{-3}$ g ml^{-1}

vitesse régime V = 48.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 2,53.10^7$ rd^2/s^2

rotor AnH e = 12 mm

E = 6,91 $\theta = 50°$ $r_m = 5,996$ cm

$\frac{dn}{dc} = 0,169$ $1-\bar{V}\rho_o = 0,440$

L'exploitation des clichés conduit aux résultats $q = f(\Delta C)$ représentés sur la figure 6.

$(q_m)_o = 19,8$ soit $(\bar{M}_{app})_W = 5370$

La condensation est égale à $\frac{5370}{419} = 12,8$

Une deuxième expérience est réalisée dans les conditions suivantes :

$C_o = 10^{-2}$ M soit $4,19.10^{-3}$ g ml^{-1}

vitesse régime V = 48.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 2,53.10^7$ rd^2/s^2

rotor AnE e = 30 mm

FIGURE III - 6

$\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}$ $\left|Cr^{3+}\right|$ = [illegible] g ml^{-1}

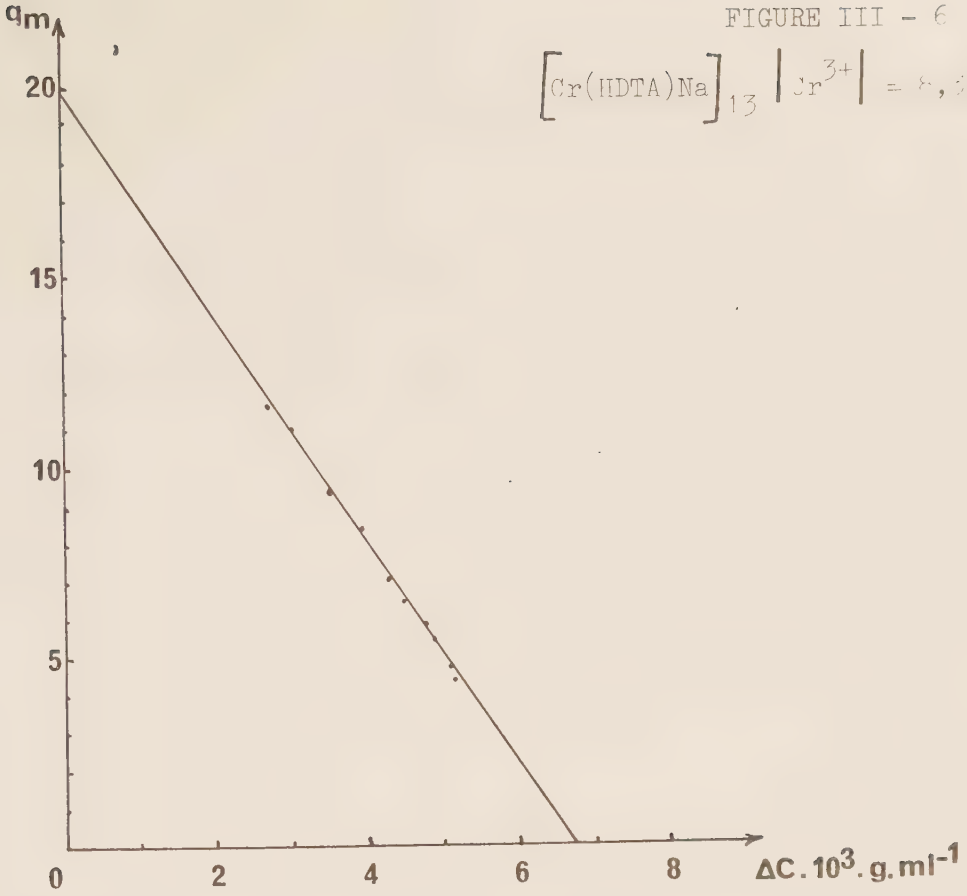
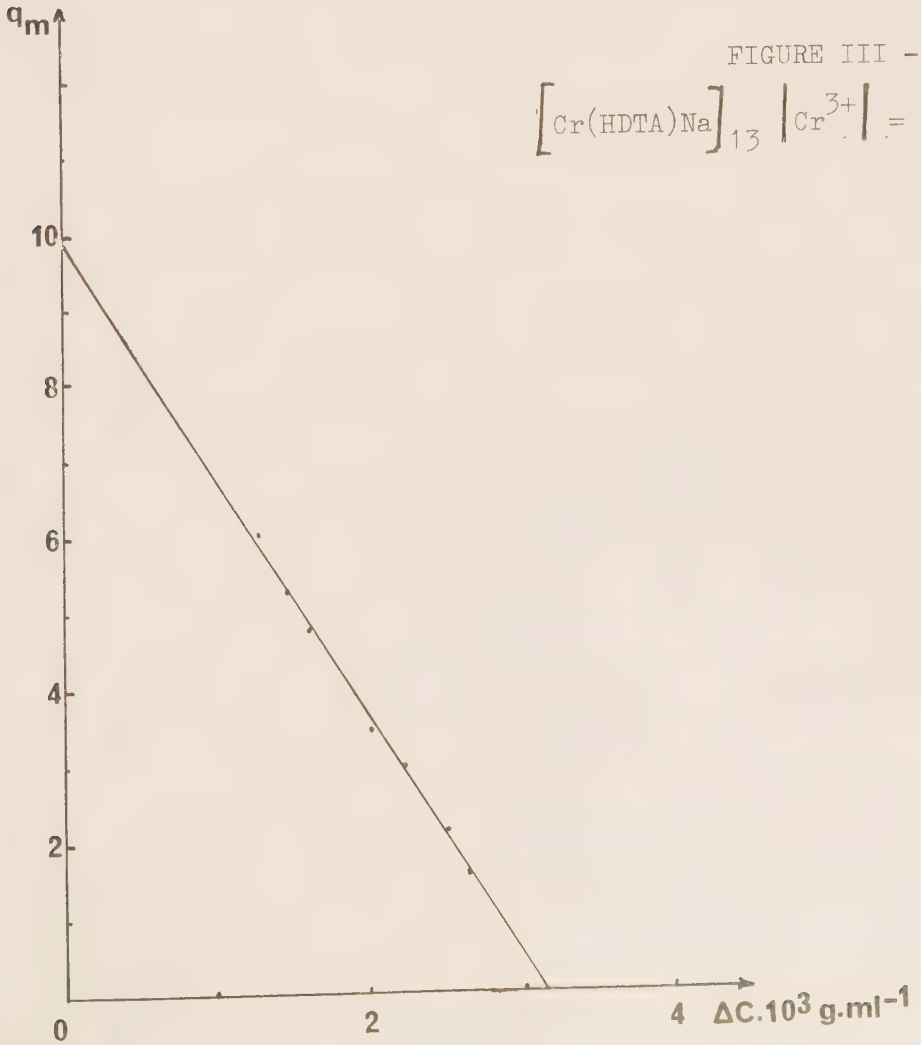


FIGURE III - 7

$\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}$ $\left|Cr^{3+}\right|$ = $4,19.10^{-3}$ g ml^{-1}



$E = 6,898$ $\theta = 50°$ $r_m = 6,084$ cm

$\frac{dn}{dc} = 0,169$ $1-\bar{V}\rho_o = 0,440$

La droite $q = f(\Delta C)$ est représentée figure 7.

$(q_m)_o = 10$ soit $(\bar{M}_{app}) = 5430$

La condensation est égale à $\frac{5430}{419} = 12,95$.

Les résultats des deux expériences réalisées avec des solutions de concentration différente sont en accord et permettent de conclure à la formation d'un polymère contenant 13 atomes de Cr (III).

b) Polymère de condensation intermédiaire.

Nous avons également déterminé la masse des polymères des solutions laissées à 60°C pendant 24 heures.

Conditions opératoires :

$C_o = 2.10^{-2}$ M soit $8,38.10^{-3}$ g ml^{-1}

vitesse régime 64.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 4,7.10^7$ rd^2/s^2

rotor AnH e = 12 mm cellule double secteur

$E = 7,21$ $\theta = 60°$ $r_m = 5,929$ cm

$\frac{dn}{dc} = 0,1653$ $1-\bar{V}\rho_o = 0,470$

La figure 8 représente les résultats de l'expérience. On détermine $(q_m)_o = 8,60$ soit $(\bar{M}_{app})_W = 2180$.

La condensation est égale à $\frac{2180}{419} = 5,2$. Cette valeur a été vérifiée pour une concentration $C_o =$ 10^{-2} M soit $4,19.10^{-3}$ g ml^{-1}

vitesse régime 64.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 4,7.10^7$ rd^2/s^2

rotor AnH e = 12 mm cellule double secteur

$E = 7,115$ $\theta = 50°$ $r_m = 5,916$

$\frac{dn}{dc} = 0,165$ $1-\bar{V}\rho_o = 0,470$

L'extrapolation à l'origine de la droite $q_m = f(\Delta C)$ (fig. 9) conduit aux valeurs $(q_m)_o = 4,40$ et $(\bar{M}_{app})_W = 2240$ soit une condensation de 5,3.

Une autre expérience a été réalisée à partir de solutions laissées à 60°C non plus 24 heures mais 55 heures.

Conditions expérimentales :

$C_o = 8,38.10^{-3}$ g ml^{-1}

vitesse régime V = 48.000 tours mn^{-1} $\omega^2 = 2,53.10^7$ rd^2/s^2

FIGURE III - 8

$\left[Cr(HDTA)Na\right]_5 \left|Cr^{3+}\right| = 8{,}38.10^{-3}\,gml^{-1}$

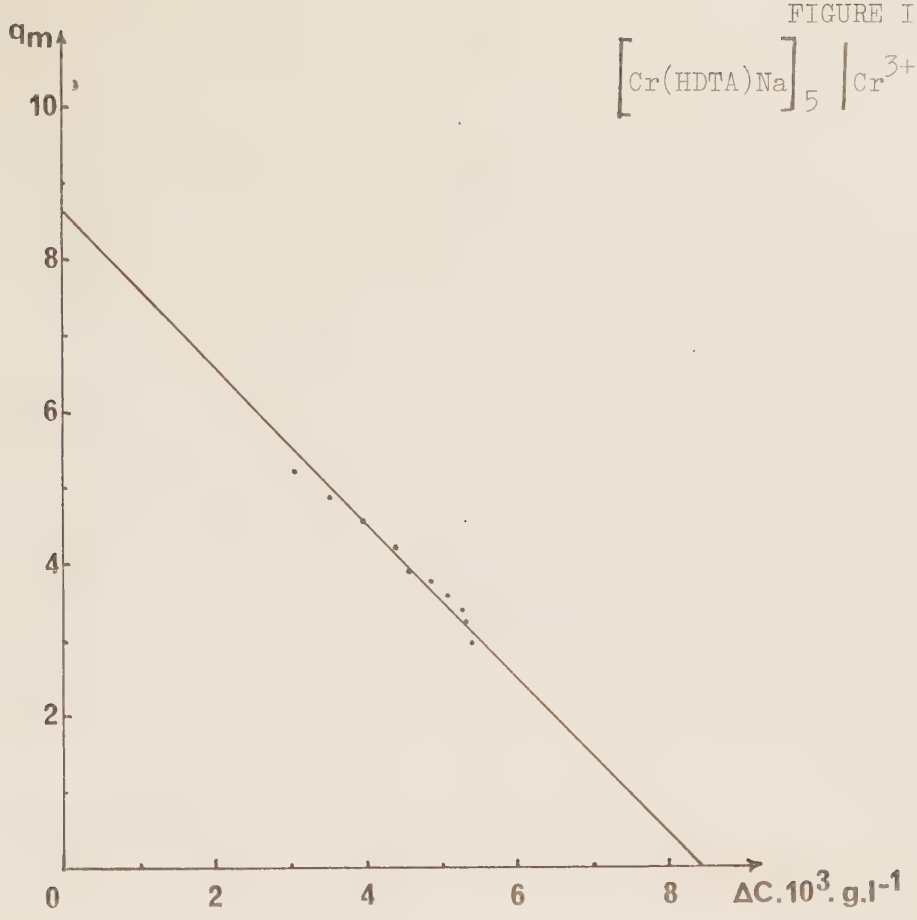
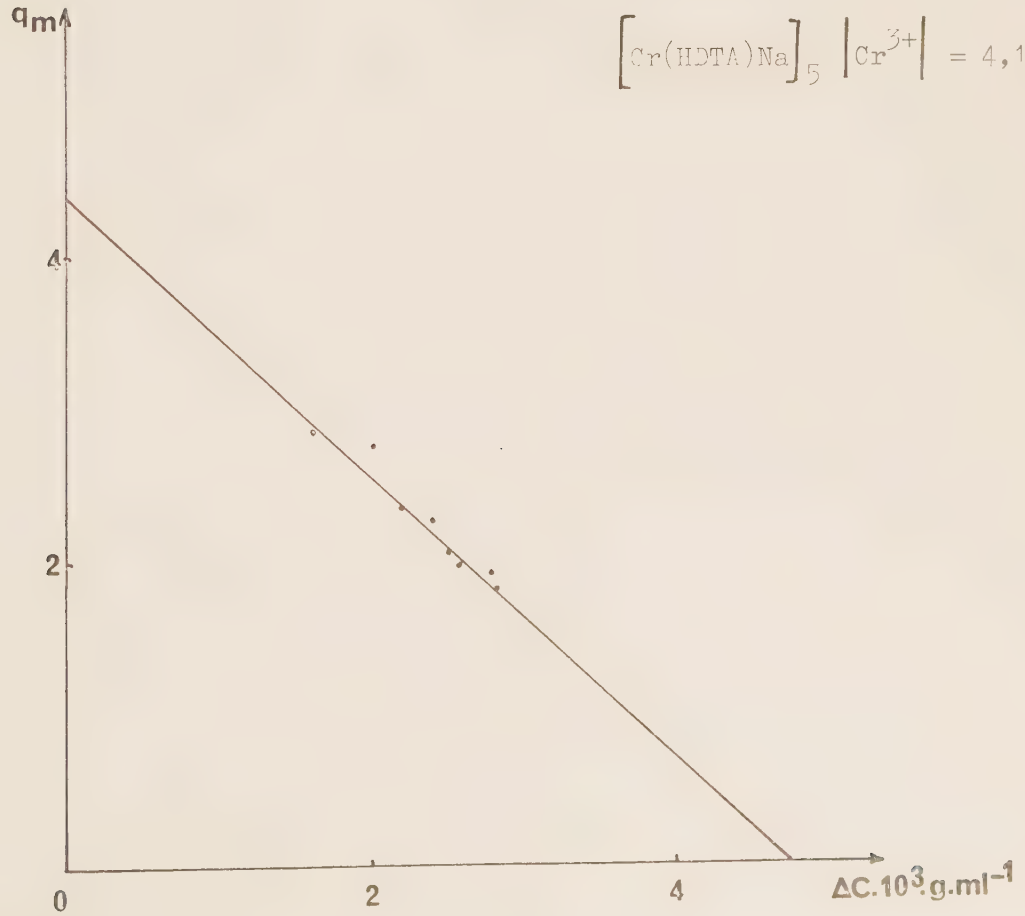


FIGURE III - 9

$\left[Cr(HDTA)Na\right]_5 \left|Cr^{3+}\right| = 4{,}19.10^{-3}\,gml^{-1}$



rotor AnH e = 1,2 cm cellule double secteur

E = 5,952 θ = 60° r_m = 5,934 cm

$\frac{dn}{dc}$ = 0,159 $1 - \bar{V}\rho_o$ = 0,470

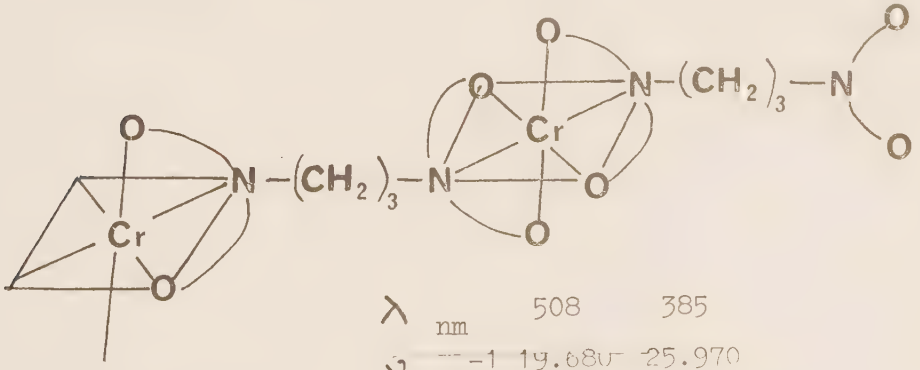
Les résultats sont représentés figure 10. On en déduit $(q_m)_o$ = 22, soit $(\bar{M}_{app})_W$ = 5.600. Le polymère existant dans cette solution est formé de 13 atomes environ. On constate ainsi que, au bout d'un temps suffisamment long, les solutions chauffées à 60°C contiennent des polymères de même masse molaire que les solutions préparées par chauffage au reflux du coordinat et de $Cr(ClO_4)_3$. Quelque soit le mode de préparation, on obtient un état d'équilibre identique qui correspond l'existence d'un polymère de masse molaire peu élevée.

III - EVOLUTION DES COMPOSES AVEC LE PH.

A - SPECTRES D'ABSORPTION VISIBLE DES POLYMERES.

1°) $\left[(CrPDTA)Na\right]_7$

La position des deux bandes d'absorption caractéristiques du complexe polymère de Cr (III) est analogue à celle donnée par WEYH et HAMM pour le monomère préparé à l'état solide $Cr(PDTA)Na, 3H_2O$ (22). Les caractéristiques spectrales sont reportées dans le tableau II. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II (II, 5) l'attribution d'une structure cis ou trans peut être faite d'après l'allure des spectres. Les deux atomes d'azote occupent la position trans, on obtient ainsi un polymère linéaire. La coordinence du chrome est satisfaite par coordination de deux groupements iminodiacétates de deux coordinats différents.



λ nm	508	385
ν cm^{-1}	19.680	25.970
ε $mole^{-1}\ l^{+1}\ cm^{-1}$	93	60
Attribution	$^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$, ^4E_g	$^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, ^4E_g

TABLEAU - II -

Caractéristiques spectrales du polymère

$(CrPDTA)Na_7$

FIGURE III - 10

$\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}\left|Cr^{3+}\right| = 8,38.10^{-3}$ g m.$^{-1}$

2°) $\left[(CrBDTA)Na\right]_n$

Les caractéristiques des deux bandes d'absorption du gel remis en solution sont données dans le tableau III. La comparaison des maxima avec le composé précédent montre un déplacement important vers l'ultra violet pour le gel. Pour un tel polymère contenant un grand nombre de motifs trans, la position de la bande d'absorption correspondant à la transition $^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}, {}^4E_g$ est remarquable.

λ nm	495	356
ν cm^{-1}	20.200	28.080
ε $mole^{-1}\ l^{+1}\ cm^{-1}$	50	50
Attribution	$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}$, ^4E_g	$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$, ^4E_g

TABLEAU III

CARACTERISTIQUES SPECTRALES DU GEL

λ nm	518	394
ν cm^{-1}	19.300	25.390
ε $mole^{-1}\ l^{+1}\ cm^{-1}$	42	40
Attribution	$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}$, ^4E_g	$^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$, ^4E_g

TABLEAU IV

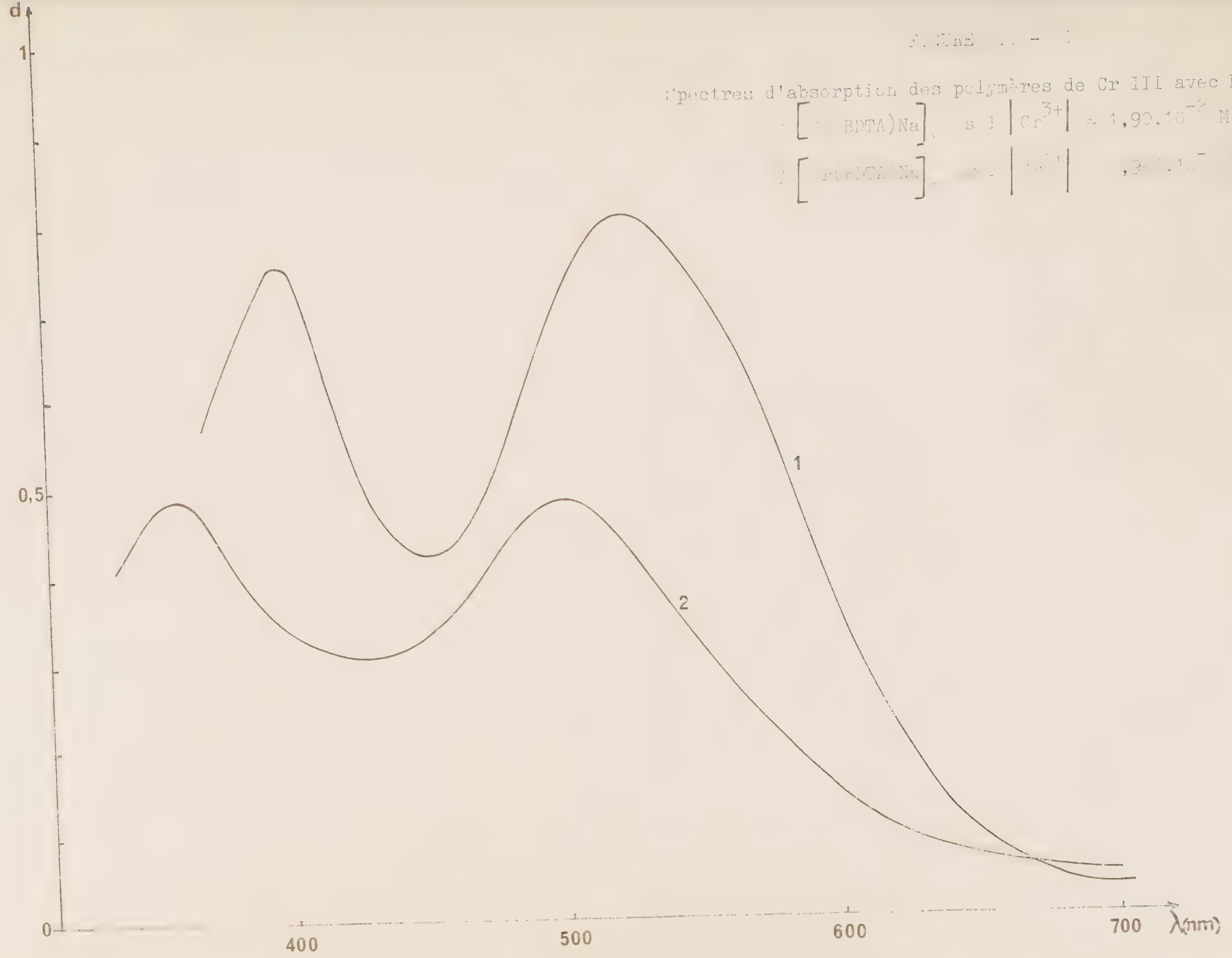
CARACTERISTIQUES SPECTRALES DU SOL

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent pour la détermination des masses molaires par ultracentrifugation le sol contient deux espèces, un polymère de masse molaire élevée et un polymère de masse molaire faible. La position des bandes d'absorption varie avec le degré de polymérisation du polymère. Il est vraisemblable que le spectre du polymère de masse molaire élevée correspond au spectre du gel. La figure 11 représente les spectres électroniques du gel et du sol.

3°) $\left[(CrHDTA)Na\right]_n$

Les caractéristiques spectrales du polymère sont données dans le tableau V.

Spectres d'absorption des polymères de Cr III avec H_4(BDTA)



λ nm	505	365
ν cm^{-1}	19.800	24.700
ε $mole^{-1}$ l^{+1} cm^{-1}	38	28

Attribution $^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}$, ^4E_g $^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$, ^4E_g

TABLEAU V

Comme les composés précédents les motifs $-N(CH_2COO)^{2-}$ sont en position trans par rapport à l'atome métallique.

Pour étudier l'influence de la température sur le processus de polymérisation du chélate nous avons opéré également à température plus basse soit 60°. La masse du polymère formé au bout de 24 heures et déterminée par ultracentrifugation est 2180. La position des bandes d'absorption du spectre électronique dépend de la longueur de la chaine du polymère linéaire comme le montre la comparaison des tableaux V et VI.

λ nm	520	388
ν cm^{-1}	19.220	25.750
ε $mole^{-1}$ l^{+1} cm^{-1}	33	31

TABLEAU VI

CARACTERISTIQUES DES BANDES D'ABSORPTION DU POLYMERE DE CONDENSATION INTERMEDIAIRE.

En continuant le chauffage à 60°C on constate que la masse molaire du polymère formé au bout de 55 heures est 5.600, résultat identique à celui obtenu par chauffage des réactifs au reflux. Le spectre électronique présente également les mêmes caractéristiques.

Ainsi à 60°C suivant le temps de réaction, il est possible d'obtenir des polymères de condensation intermédiaire. Au bout d'un temps suffisamment long la polymérisation s'arrête et l'on obtient le même état d'équilibre quelle que soit la température.

B - HYDROLYSE DU POLYMERE $Cr(HDTA)Na_{13}$

1°) Décomposition en milieu acide.

a) Cinétique de la décomposition.

L'action des ions H^+ sur le polymère $\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}$ étant lente, la décomposition a été réalisée à 50°C dans $HClO_4$ dilué. La force ionique est 0,1 M $NaClO_4$. Nous avons suivi l'évolution des solutions par spectrophotométrie qui permet d'identifier les espèces selon la réaction globale :

$$\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13} \longrightarrow 13\left[CrH(HDTA)\right]$$

La figure 12 représente la courbe $\log \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = f(t)$ à 550 nm pour les concentrations $\left|H^+\right| = 6{,}31.10^{-3}$ M et $\left|H^+\right| = 3{,}16.10^{-2}$ M. La cinétique de décomposition procède en une étape de pseudo premier ordre par rapport au polymère. Mais la vitesse de rupture des liaisons de coordination d'un groupement iminodiacétate du coordinat dépend de l'acidité.

$\left|H^+\right| = 3{,}16.10^{-2}$ Ml^{-1} $\qquad k = 5.10^{-3}$ mn^{-1}

$\left|H^+\right| = 6{,}31.10^{-2}$ Ml^{-1} $\qquad k = 1{,}5.10^{-3}$ mn^{-1}

En raison de la longueur de la chaine carbonée entre les deux atomes d'azote l'acide $H_4(HDTA)$ forme avec Cr (III) en milieu acide les complexes monomères CrH(HDTA) et $Cr_2(HDTA)^{2+}$ dont nous avons montré l'existence dans le chapitre précédent.

Le comportement sur résine cationique de l'espèce monomère obtenu après décomposition du polymère en milieu acide a été étudié. La comparaison entre les caractéristiques d'élution des complexes CrH(HDTA), $Cr_2(HDTA)^{2+}$ et du produit de décomposition du polymère permet de proposer une structure pour celui-ci.

b) Comportement sur résine échangeusede cations des espèces monomères CrH(HDTA), $Cr_2(HDTA)^{2+}$ et du produit de décomposition du polymère.

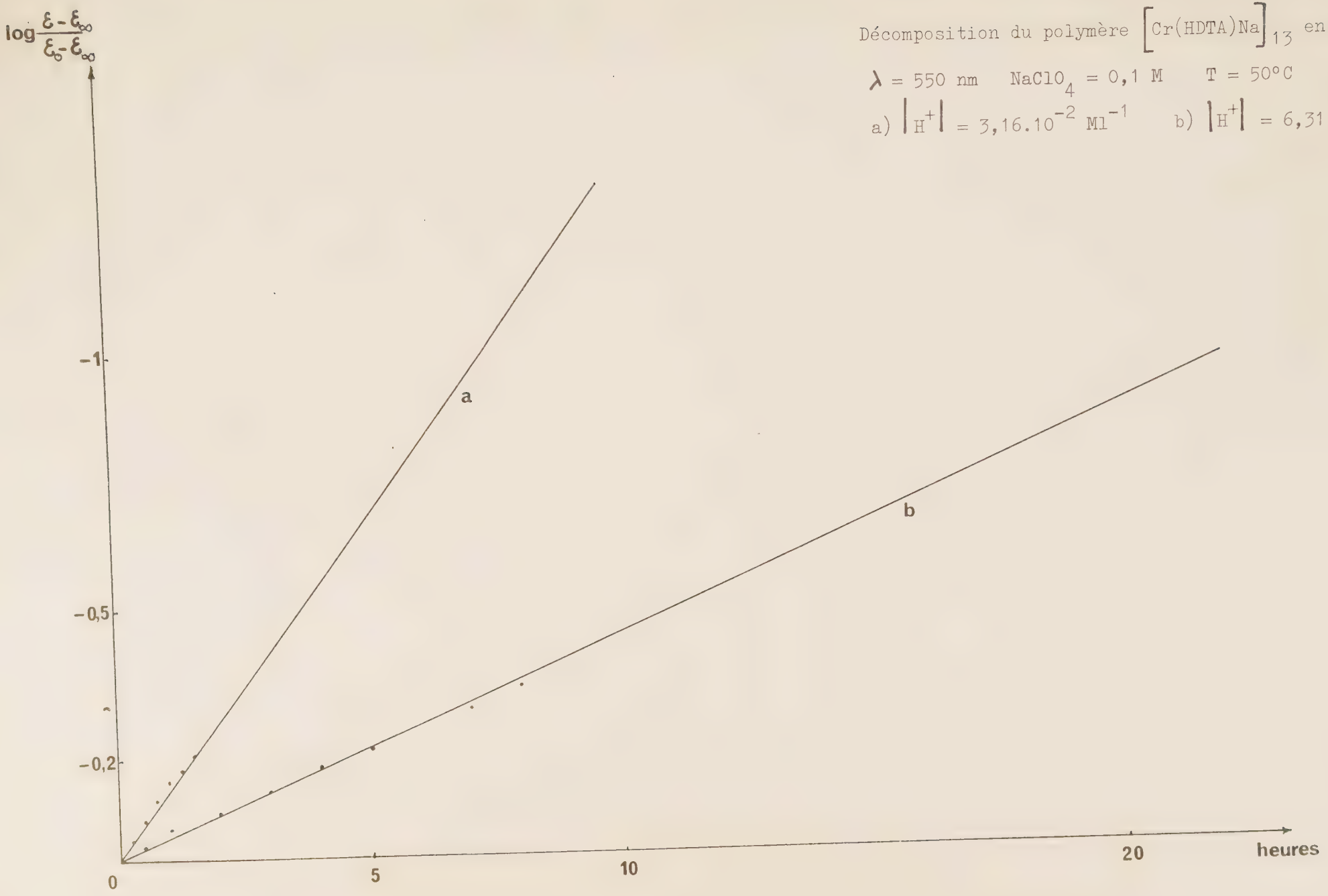
L'utilisation d'une résine échangeusede cations DOWEX 50 W x 8 forme Na^+ 20-50 mesh a donné les résultats suivants :

FIGURE III - 12

Décomposition du polymère $\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}$ en milieu acide

λ = 550 nm $NaClO_4$ = 0,1 M T = 50°C

a) $\left|H^+\right|$ = $3,16.10^{-2}$ Ml^{-1} b) $\left|H^+\right|$ = $6,31.10^{-3}$ Ml^{-1}



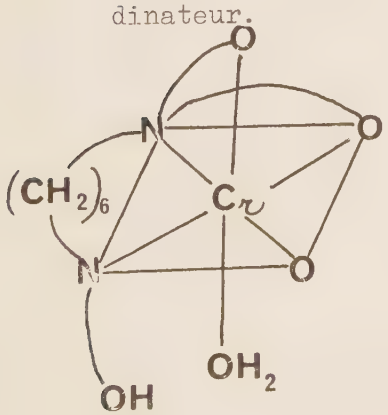
Une solution de pH 2 du complexe non chargé CrH(HDTA) migre très rapidement. $Cr(H_2O)_6^{3+}$ forme un anneau bleu retenu en haut de la colonne.

L'introduction du complexe cationique $Cr_2(HDTA)^{2+}$ dans la colonne montre la présence d'une espèce qui migre très rapidement. On observe en haut de la colonne une bande bleue qui n'a pas migré lors de l'élution, caractéristique de $Cr(H_2O)_6^{3+}$, puis un anneau violet élué difficilement avec $HClO_4$ 1 M correspondant à $Cr_2(HDTA)^{2+}$. L'espèce la plus importante n'est pas retenue par la résine. Le pH de la solution recueillie étant 4,5, il est probable qu'il y a eu transformation sur la résine du complexe cationique $Cr_2(HDTA)^{2+}$ en complexe non chargé CrH(HDTA) plus stable à ce pH.

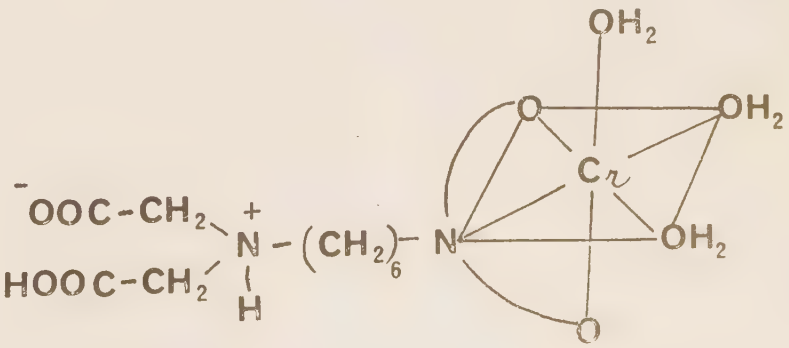
Une solution du polymère décomposé en milieu $HClO_4$ dilué donne une fraction non retenue sur la résine et $Cr(H_2O)_6^{3+}$ fixé en haut de la colonne. Ainsi l'hydrolyse du polymère conduit à une espèce non retenue sur résine cationique comme CrH(HDTA) et qui a même spectre électronique (cf. tableau VII).

Ces complexes ont un comportement différent sur une résine DOWEX 50 X x 80 forme H^+ 50-100 mesh.

Si on introduit une solution du complexe CrH(HDTA) non chargé de pH 3,80 dans une colonne, une fraction importante s'écoule sans être retenue. L'autre fraction beaucoup plus faible est éluée avec $HClO_4$ 1 M. Le pH de la solution recueillie est environ 0,7. A ce pH les complexes susceptibles d'exister sont soit sous forme cyclique soit sous forme ouverte. L'ouverture du cycle nonagonal ne nécessistant que peu d'énergie HDTA se comporte comme un coordinat soit tricoordinateur soit pentacoordinateur.



forme cyclique non chargée



forme ouverte charge +1

L'utilisation de résine échangeusede cations permet de séparer deux espèces. Il est très probable que la première fraction non retenue sur la résine contient le complexe de formule I, la deuxième fraction contenant le complexe II.

Dans le cas du polymère décomposé on observe une fraction retenue sur résine et éluée avec $HClO_4$ 1 M, de charge caractéristique +1. La décomposition en milieu $HClO_4$ dilué du polymère linéaire conduit ainsi au composé monomère de forme ouverte.

Par comparaison avec le comportement des complexes précédents nous avons étudié le complexe $Cr_2(HDTA)^{2+}$. Une solution de pH 2 de ce complexe est fixée sur la colonne; Le complexe de charge +2 est élué très lentement avec $HClO_4$ 1 M.

Le tableau VII donne les caractéristiques des bandes d'absorption du spectre électronique des complexes de Cr (III) avec le coordinat $H_4(HDTA)$. Dans ce tableau figurent également les complexes cationiques formés avec $H_2(IDA)$, $H_2(PIDA)$, $H_2(MIDA)$ et les complexes anioniques des homologues de l'EDTA, $H_4(PDTA)$ et $H_4(BDTA)$.

	λ	ε	λ	ε	Réf.
Polymère décomposé	551	52	390	40	
pH = 1,50					
CrH(HDTA)	553	58	391	44	
pH = 1,22					
$Cr_2(HDTA)^{2+}$	553	94	390	73	
pH = 2					
$[CrIDA(H_2O)_3]^+$	544	60	393	50	(22)
$[CrMIDA(H_2O)_3]^+$	553	60	393	48	(22)
$[CrPIDA(H_2O)_3]^+$	555	56	393	43	(23)
$[CrHEDTA(H_2O)]$	540	147	390	113	(25)
$[CrPDTA]^-$	509	118	385	83	(22)
$[CrBDTA]^-$	553	66	397	80	(24)

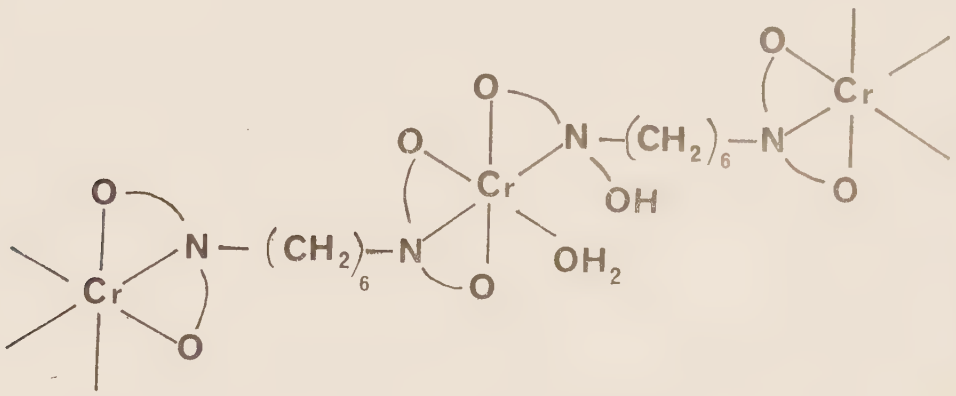
TABLEAU VII

CARACTERISTIQUES DES DEUX BANDES D'ABSORPTION DES COMPLEXES DE Cr (III) ET D'AMINOPOLYACIDES.

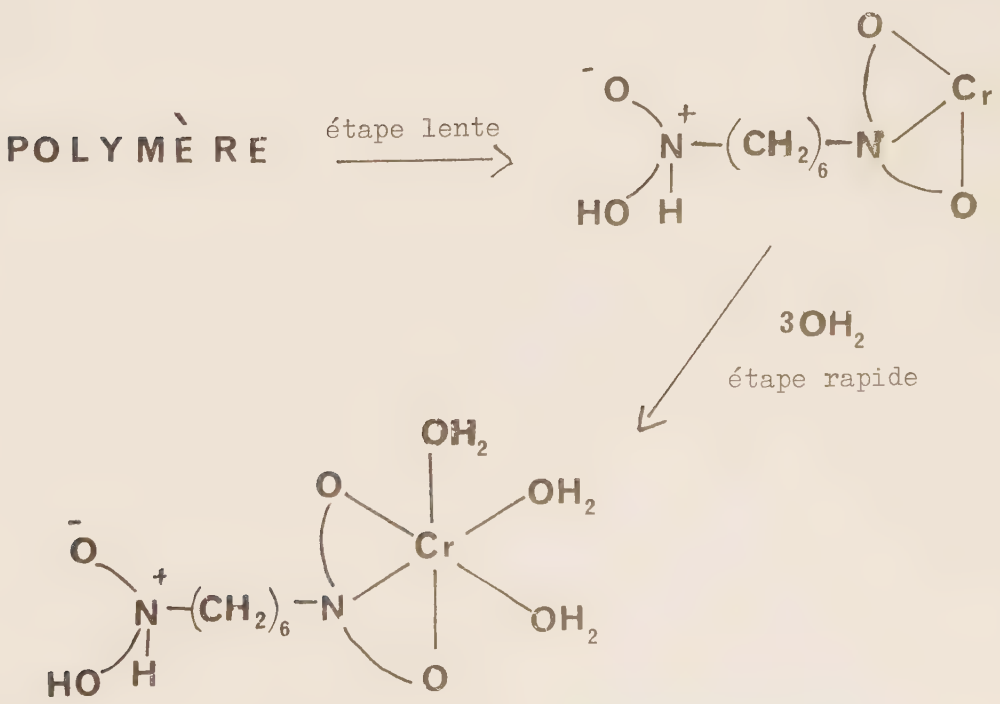
c) Discussion.

La structure du monomère obtenu étant connue, un mécanisme de décomposition est proposé. Pour des solutions à l'équilibre la variation de la densité optique en fonction du nombre d'équivalent H^+ n'est pas linéaire et présente une cassure pour x = 0,5 comme le montre la fig. 13.

Il est probable qu'il y ait rupture d'une liaison de coordination d'un groupement carboxylate et substitution par une molécule d'eau sans que la chaine soit détruite.



Un mécanisme du type SN_1 est proposé pour la décomposition du polymère .



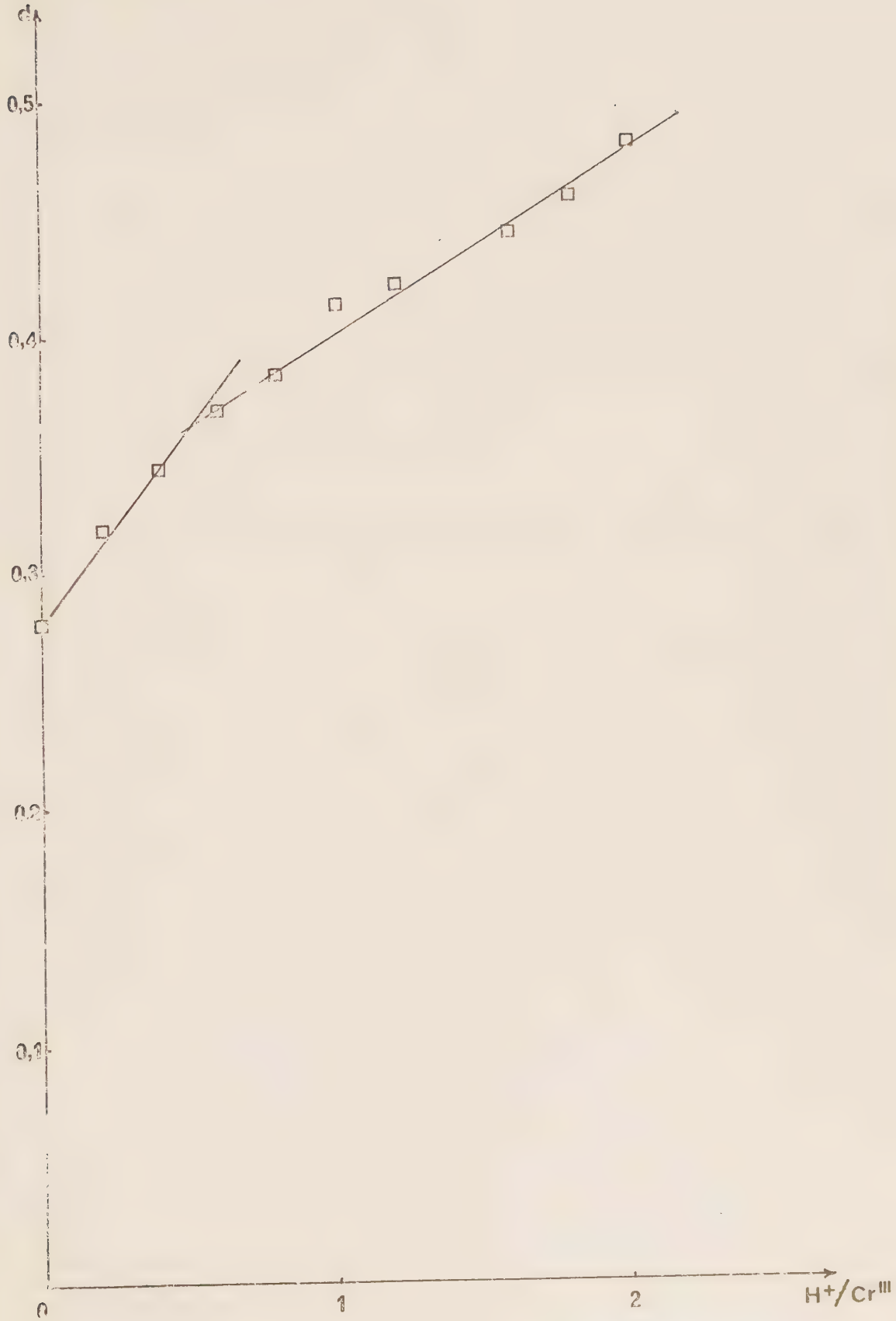


FIGURE III - 13

Dosage spectrophotométrique du polymère

[illegible]

2°) Hydrolyse alcaline.

L'action des ions OH^- est beaucoup plus lente que celle des ions H^+. L'hydrolyse a été réalisée à 50°C. Les spectres d'absorption visible ont été enregistrés 7 jours après le mélange des réactifs pour des solutions à l'équilibre. On observe un déplacement important des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

pH = 4,4	λ = 364 nm	ε = 28	λ = 507 nm	ε = 38
pH = 9,6	λ = 406 nm	ε = 50	λ = 566 nm	ε = 33

La figure 14 donne la variation de la densité optique en fonction du pH. Le pH de la solution initiale lors de l'addition de base est 11,90. Après 7 jours le pH de la solution diminue, preuve de la consommation des ions OH^- au cours de la réaction.

La réaction globale s'écrit :

$$\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13} \longrightarrow \text{monomère} \longrightarrow \left[Cr(HDTA)(OH)\right]Na_2$$

IV - CONCLUSION.

Les coordinats bis tridentés tels que les homologues supérieurs de l'EDTA sont susceptibles de former vers pH 5 des composés polymères linéaires dont la masse molaire relativement faible est déterminée par ultracentrifugation. Parmi ces coordinats, il est à noter le comportement tout à fait remarquable de H_4(BDTA) qui donne des polymères de masse molaire élevée. Ces composés sont inertes et ne réagissent que très lentement avec les acides pour donner des espèces non condensées. La réactivité envers les bases est plus faible. En milieu alcalin il se forme le composé monohydroxo $\left[Cr(HDTA)(OH)\right]Na_2$.

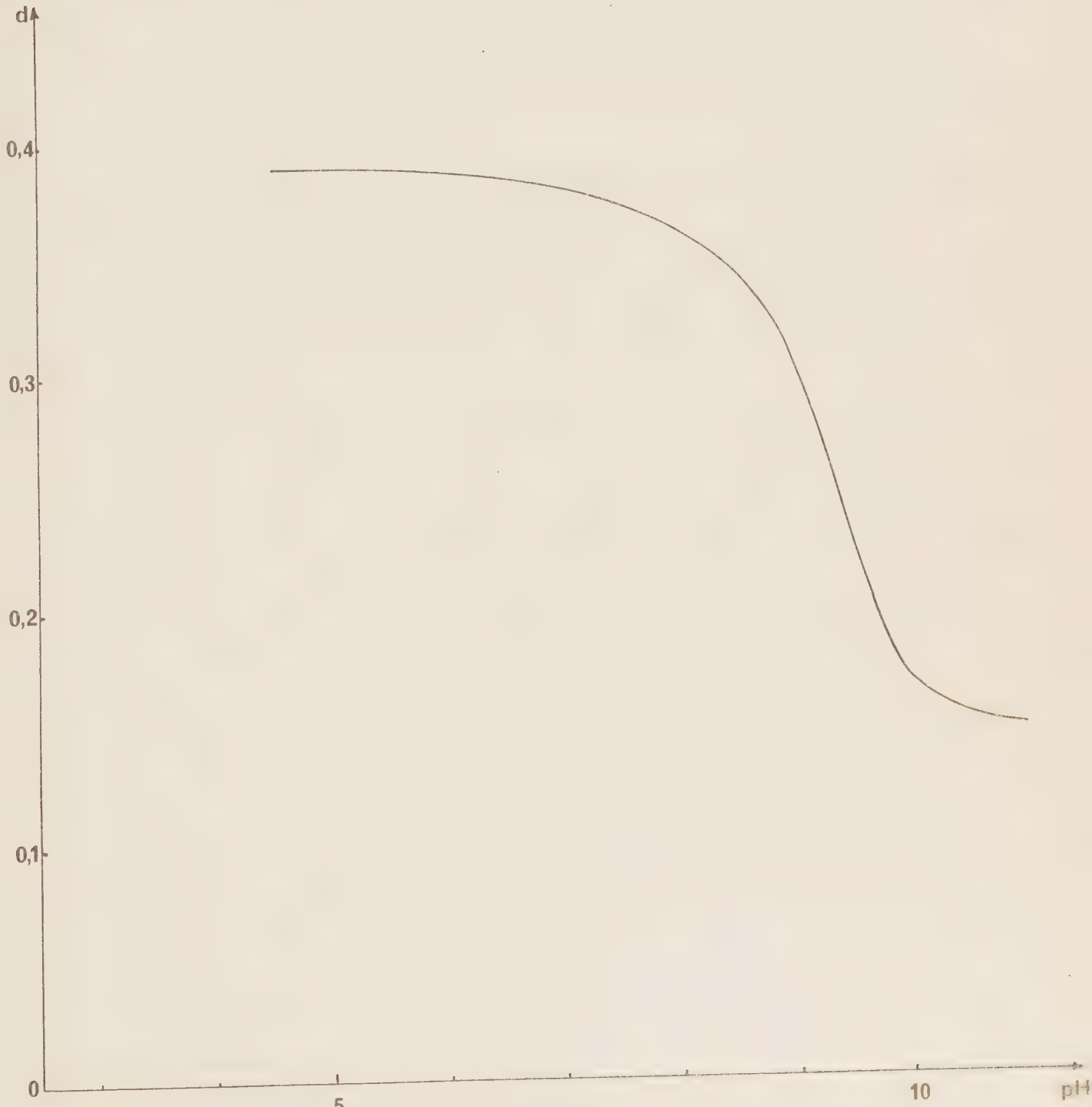


FIGURE III - 14

Hydrolyse alcaline du polymère $\left[Cr(HDTA)Na\right]_{13}$

$\left|Cr^{3+}\right| = 10^{-2}$ M $\lambda = 500$ nm

BIBLIOGRAPHIE

1 - D.B. SOWERBY, et L.F. AUDRIETH, J. chem. Educ., 37, 3, 1960, p. 134.

2 - Inorganic Polymers chem. Soc. Special Publication n° 15, 1961.

3 - Developments in Inorganic Polymer chemistry, édité par M.F. LAPPERT et G.J. LEIGH, Elsevier 1962.

4 - ELLIOT, Thèse Univ. de l'Illinois, 1945.

5 - C. FURLANI, G. MORPURGO et G. SARTORI, Z. anorg. allg. chem., 303, 1966, 1.

6 - P. SOUCHAY, Ions minéraux condensés, Masson et Cie, 1969, p. 389.

7 - K.A. KRAUS et J.S. JOHNSON, J.A.C.S., 75, 1953, p. 5769.

8 - J.S. JOHNSON et K.A. KRAUS, J.A.C.S., 78, 1956, p. 3937.

9 - J.S. JOHNSON, K.A. KRAUS et R.W. HOLMBERG, J.A.C.S., 78, 1956, p. 26.

10 - R.W. HOLMBERG, K.A. KRAUS et J.S. JOHNSON, J.A.C.S., 78, 1956, p. 5506.

11 - J.S. JOHNSON et K.A. KRAUS, J.A.C.S., 79, 1957, p. 2034.

12 - J.S. JOHNSON et K.A. KRAUS, J.A.C.S., 81, 1959, p. 1569.

13 - J.S. JOHNSON et K.A. KRAUS, J. Phys. chem., 63, 1959, p. 440.

14 - T.G. SPIRO, S.E. ALLERTON, J.RENNER, A. TERZIS, R. BILS et P. SALTMAN, J.A.C.S., 88, 1966, p. 2721.

15 - R.L. GUSTAFSON et A.E. MARTELL, Advances in the chemistry of the coordination compounds, Mac Millan, 1961.

16 - B. VIOSSAT, Thèse Doctorat d'Etat, Paris, 1971.

17 - H.G. ELIAS, Méthodes de l'ultracentrifugation analytique, Beckman, Inter. Ed.

18 - W.J. ARCHIBALD, J. Phys. chem., 51, 1947, p. 1204.

19 - K.O. PEDERSEN, J. Phys. chem., 62, 1958, p. 1282.

20 - S.R. ERLANDER et J.F. FOSTER, J. Polymer. Sci., 1959, 37, p. 103.

21 - P. SALTMAN, J. chem. Educ., 42, 1965, p. 682.

22 - J.A. WEYH et R.E. HAMM, Inorg. chem., 7, 1968, p. 2431.

23 - P. SOUCHAY, P. GOUZERH et A. RICARD, Colloques Internationaux du C.N.R.S. n° 191, Paris, 1969, p. 289.

24 - H. OGINO, J J CHUNG et N. TANAKA, Inorg. Nucl. chem. Letters, 7, 1971, 125.

25 - R.N.F. THORNELEY, A.G. SYKES et P. GANS, J. chem. Soc. (A), 1971, p. 1494.

CHAPITRE IV

CHELATES DE Cr (III) AVEC L'ACIDE 1-2 HYDRAZINODIACETIQUE

Une partie de ce chapitre a fait l'objet des publications suivantes :

- Etude par spectroscopie infrarouge d'acides aminés dérivant de l'hydrazine et de quelques N-nitrosamines et N-nitramines.
  (A. RICARD et N. ISRAILY) J. Chim. Phys. 66, 1969, 1146.
  L'étude par spectroscopie IR des composés N-nitrosés et N-nitrés ne sera pas développée dans ce chapitre.
- Etude physicochimique de plusieurs hydrazines substituées et de dérivés nitrosés et nitrés.
  (A. RICARD) C.R. 269, 1969, 1625.

I - INTRODUCTION

Dans le cadre de cette étude des complexes de Cr (III) avec les ligandes du type $(HO_2C\text{-}CH_2)_2N\text{-}(CH_2)_n\text{-}N(Cu_2\text{-}CO_2H)_2$ (n = 2 représentant l'EDTA) nous désirions étudier ceux pour lesquels n = 0 et n = 1. Seul l'acide hydrazinodiacétique (n = 0) a pu être obtenu. La substitution de l'hydrazine par des groupes $-CH_2CO_2H$ conduit au dérivé disubstitué sans possibilité, même avec un excès de réactif, d'obtenir une substitution plus poussée. Les deux groupes substituants pouvant se trouver soit sur le même atome d'azote (1-1) soit sur deux atomes d'azote différents (1-2), une étude physicochimique par potentiométrie, polarographie et spectroscopie IR a été entreprise afin d'identifier l'isomère obtenu. Les dérivés N-nitrosés et N-nitrés de l'acide aminodiacétique ont été également préparés et étudiés, car leur réduction en milieu acide conduit obligatoirement au dérivé dissymétrique 1-1. Avant d'étudier les complexes de Cr (III) avec l'acide hydrazinodiacétique symétrique nous envisagerons tout d'abord la préparation des différents acides aminés et leur comportement physicochimique.

II - PREPARATION DES ACIDES AMINES.

Nous avons appliqué les méthodes classiques de préparation des acides aminés dérivant des amines $R\text{-}NH_2$ à l'hydrazine et à son dérivé la

phénylhydrazine, en faisant agir deux moles d'acide monochloracétique sur une mole d'hydrazine en milieu basique. BAILEY et READ (1) opéraient en présence de K_2CO_3 ; cependant, avec de la lessive de soude 10 N on obtient de meilleurs rendements, en maintenant constamment le pH aux alentours de 9 :

$$H_2N\text{-}NH_2 + 2\ ClCH_2\text{-}COONa + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaCl + 2\ H_2O + NaOOC\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COONa$$

Le sel de sodium est ensuite acidifié par un acide fort (HCl) et l'acide aminé peu soluble précipite.

A - 1°) Acide hydrazinodiacétique symétrique.

La méthode précédente conduit au dérivé disubstitué symétrique de l'hydrazine, obtenu avec un rendement de 80 %, il fond en se décomposant à 162°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$C_4H_8N_2O_4$	C	H
Calculé	32,43	5,40
Trouvé	32,38	5,89

Comme nous le montrerons par la suite les mesures physiques donnent bien pour l'acide obtenu une structure symétrique.

2°) Acide phénylhydrazinoacétique.

La réaction peut être schématisée ainsi :

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 + Cl\text{-}CH_2\text{-}COONa + NaOH \longrightarrow C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COONa + NaCl + H_2O$$

La solution obtenue est acidifiée et l'acide phénylhydrazinoacétique peu soluble précipite. Comme précédemment l'utilisation de lessive de soude permet d'obtenir un meilleur rendement (70 %), qu'avec la méthode de BUSH (2). F déc. = 166-168°.

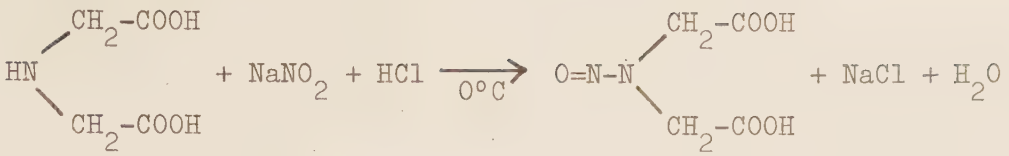
B - PREPARATION DES N-NITROSAMINES ET DES N-NITRAMINES.

L'action de l'acide nitreux sur les amines secondaires donne naissance aux N-nitrosamines. Les N-nitrosamines que nous avons étudiées se rattachent aux composés préparés précédemment : l'acide aminodiacétique et l'acide hydrazinodiacétique.

1°) Acide nitrosoaminodiacétique.

Nous faisons agir à basse température l'acide nitreux sur

l'amine secondaire



selon la méthode de DUBSKY et SPRITZMAN (3) en utilisant un excès d'acide nitreux (3 moles), Rdt = 70 %, F déc. = 131°.

2°) Acide nitrosohydrazinodiacétique.

Nous avons appliqué la méthode précédente à l'acide hydrazinodiacétique symétrique qui possède deux fonctions amine secondaire pour préparer l'acide nitrosohydrazinodiacétique. Un seul des groupements amine secondaire est nitrosé bien que l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium soient utilisés en excès. Le composé est obtenu avec un rendement de 68 %. L'acide nitrosohydrazinodiacétique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. F = 134°.

L'analyse donne les résultats suivants.

$C_4H_7N_3O_5$	C	H	N
Calculé	27,11	3,95	23,72
Trouvé	26,83	4,06	23,58

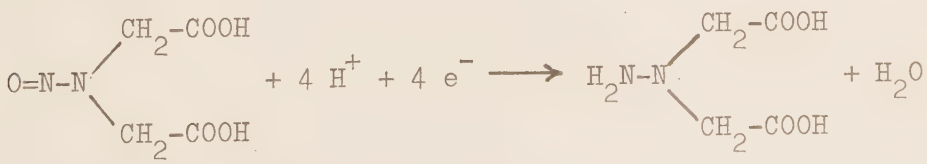
3°) Acide nitroaminodiacétique.

Nous avons utilisé la préparation donnée par FRANCHIMONT et DUBSKY (4). Le rendement est de 55 %. F déc. = 148°.

C - PREPARATION DE L'ACIDE HYDRAZINODIACETIQUE DISSYMETRIQUE.

Le but de la préparation de cet acide était de comparer son spectre infrarouge avec celui de l'acide hydrazinodiacétique symétrique déjà préparé en A - 1.

Une réduction à potentiel contrôlé de l'acide nitrosoaminodiacétique au niveau du palier E = -1,1 V donne l'acide hydrazinodiacétique asymétrique selon :



L'étude détaillée de cette électrolyse sera donnée dans la 2ème partie. L'acide hydrazinodiacétique asymétrique est obtenu avec un rendement de 60 %. F déc. = 170°.

L'analyse donne les résultats suivants :

$C_4H_8N_2O_4$	C	H	N
Calculé	32,43	5,40	18,91
Trouvé	32,55	5,50	18,63

Notre intention était de préparer également par électrolyse à potentiel contrôlé le composé provenant de la réduction de l'acide nitrosohydrazinodiacétique HOOC-CH_2-N(NO)-NH-CH_2-COOH mais l'analyse, l'étude potentiométrique et le spectre I.R. du produit obtenu montrent qu'on obtient en réalité l'acide hydrazinodiacétique symétrique, sans doute par suite de la coupure d'une liaison N-N.

III - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES HYDRAZINES DISUBSTITUEES ET DES DERIVES NITROSES ET NITRES.

A - ETUDE POTENTIOMETRIQUE.

Mis à part la polarographie de l'hydrazine (5) et de la phénylhydrazine (6) on ne trouve pas dans la littérature une étude systématique sur le comportement polarographique des dérivés de l'hydrazine. Les résultats présentés ici concernent l'oxydation électrochimique des hydrazines substituées suivantes :

$(NH\text{-}CH_2\text{-}COOH)_2$ (A) $\quad H_2N\text{-}N(CH_2\text{-}COOH)_2$ (B) $\quad C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (C)

La nature des espèces intervenant dans le comportement polarographique, nous avons déterminé au préalable les pK de ces composés, qu'il nous sera d'ailleurs utile de connaître lors d'études ultérieures sur leur comportement comme coordinats.

Les courbes de titrage des acides hydrazinodiacétiques symétrique et dissymétrique sont proches l'une de l'autre. Les deux domaines de neutralisation sont bien séparés car les constantes de dissociation K_1 et K_2 sont très différentes. Le pK_1 se rapporte à l'ionisation d'un groupement carboxylique tandis que le pK_2 est relatif à l'ionisation de la fonction NH. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau I.

Ces acides aminés possèdent une structure dipolaire. Les valeurs de pK_1 et pK_2 montrent qu'un seul atome d'azote est protoné. L'acide phénylhydrazinoacétique est un monoacide faible dont le pK est égal à 4,84. La figure 1 donne l'allure des courbes de titrage.

En relation avec les composés précédents plusieurs dérivés nitrosés et nitrés ont été préparés. Les constantes K_1 et K_2 de dissociation des acides suivants :

$O{=}N{-}N(CH_2{-}COOH)_2$

(D)

$HOOC{-}CH_2{-}N(N{=}O){-}NH{-}CH_2{-}COOH$

(E)

$O_2N{-}N(CH_2{-}COOH)_2$

(F)

sont proches l'une de l'autre et la courbe de titrage présente un seul saut de pH (fig. 1). Le tableau II donne les résultats numériques concernant ces acides.

TABLEAU - I -	pK_1	pK_2
(A)	3,10	7,25
(B)	3,10	7,20
(C)	4,84	
α-iminodiacétique (7).	2,54	9,12

TABLEAU - II -	pK_1	pK_2
(D)	2,51	3,39
(E)	2,63	3,35
(F)	2,17	3,44

B - COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE.

1°) Oxydation des hydrazines disubstituées.

L'hydroxylamine (8) donne lieu en présence de Ca^{2+} ou La^{3+} à une réduction en milieu acide avec formation de NH_3. Dans les mêmes conditions les dérivés de l'hydrazine ne se réduisent pas en milieu acide. En milieu alcalin on observe une vague de diffusion irréversible de hauteur 4 F comparable à celle obtenue pour l'hydrazine (figure 2) qui ne correspond probablement pas à l'oxydation en sel de diazonium ou diimine mais à la formation d'un composé avec le mercure. On observe, en effet, qu'en effectuant une électrolyse à potentiel contrôlé (E =-0,4 V.) il apparaît une boue noire. L'oxydation électrochimique de la phénylhydrazine et de ses dérivés (9) conduit à des résultats analogues.

Les $E_{\frac{1}{2}}$ (par rapport à une électrode au calomel saturée) en fonction du pH sont donnés figure 3.

2°) Réduction des dérivés nitrosés.

La polarographie des N-nitrosamines a fait déjà l'objet d'un certain nombre de travaux (10) (11) mais elle concerne surtout des dérivés alkylés ou arylés. Les recherches entreprises portent sur (D) et (E).

En milieu acide la réduction a lieu en une seule étape à 4 F (figure 4), $E_{\frac{1}{2}}$ croît avec le pH. Lorsque le pH augmente la vague cathodique s'étale et vers pH 3,5 elle disparaît ; en milieu neutre ou alcalin on n'observe pas de vague de réduction de (D) et (E) quoique la basicité

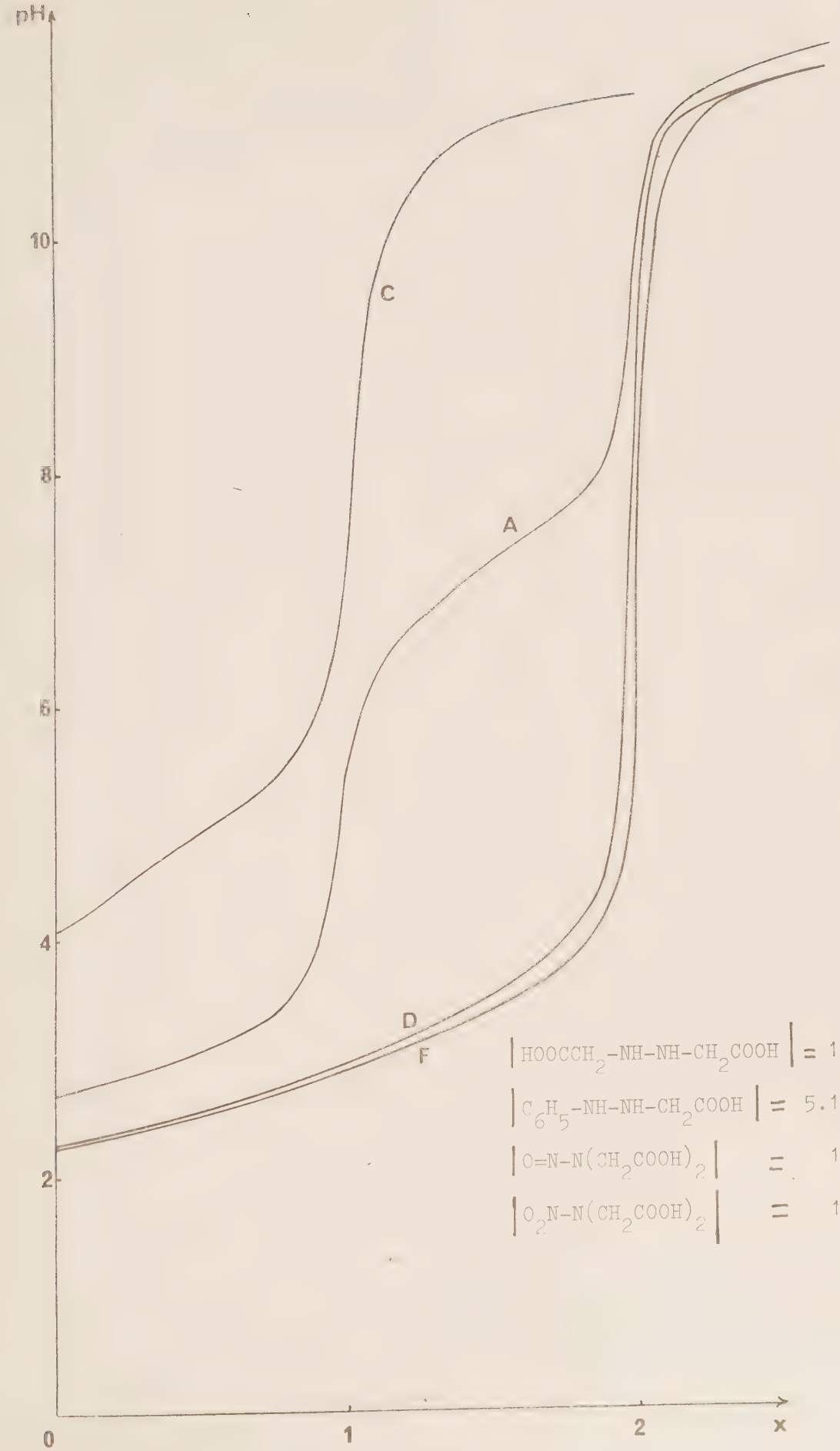


FIGURE IV - 1

Courbes protométriques NaCl 0,1 M T = 20°C

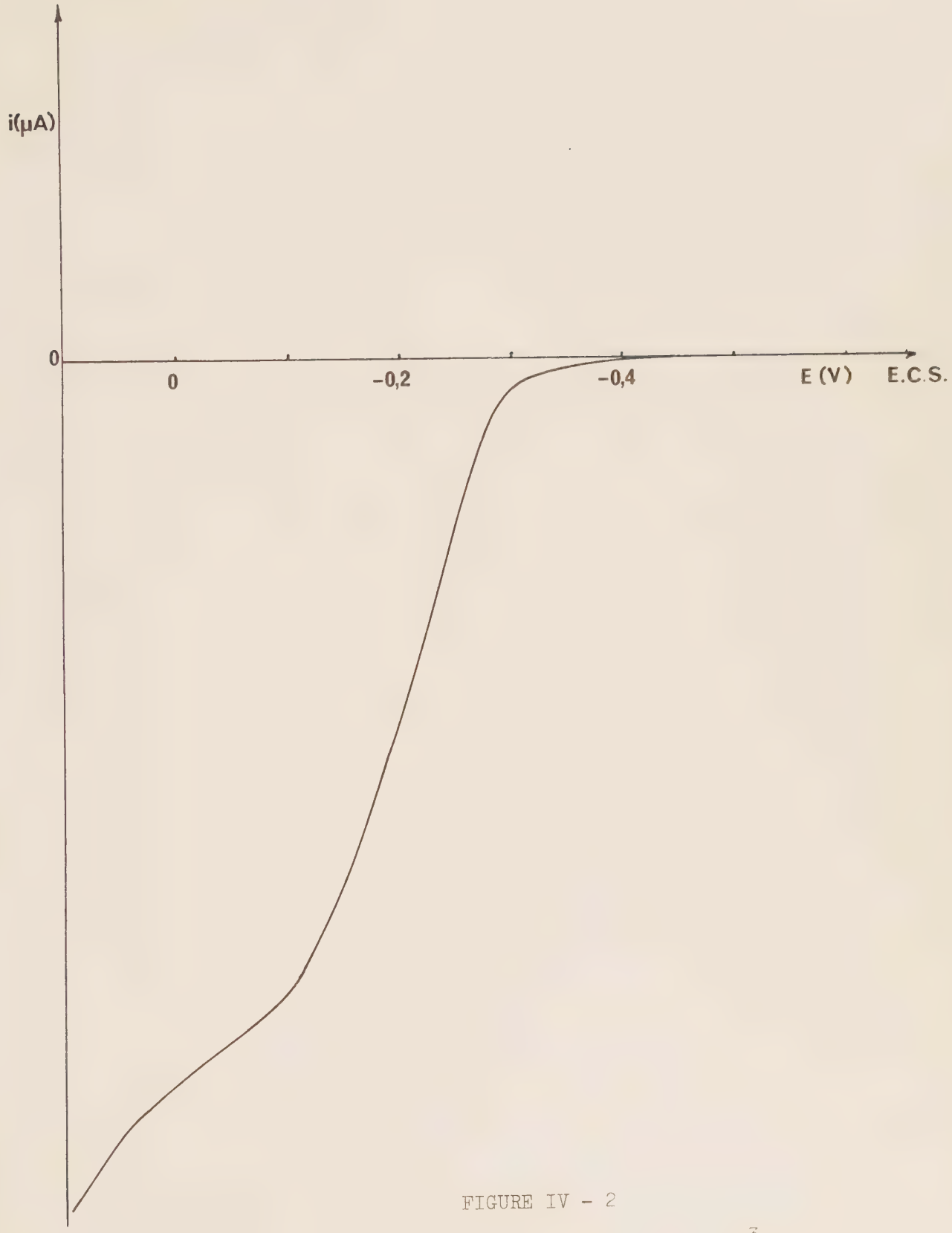


FIGURE IV - 2

Polarogramme de $HOOC-CH_2-NN-NHCH_2COOH$ $C = 10^{-3}$ M tampon carbonate de pH 10,7.

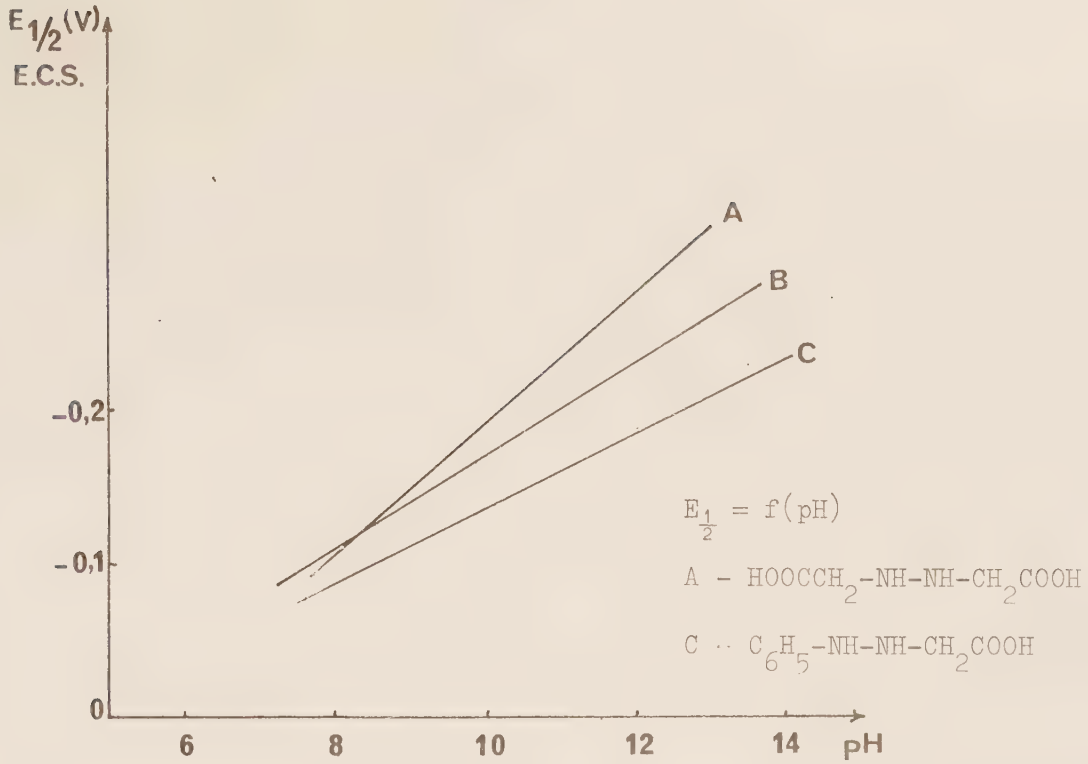


FIGURE IV - 3

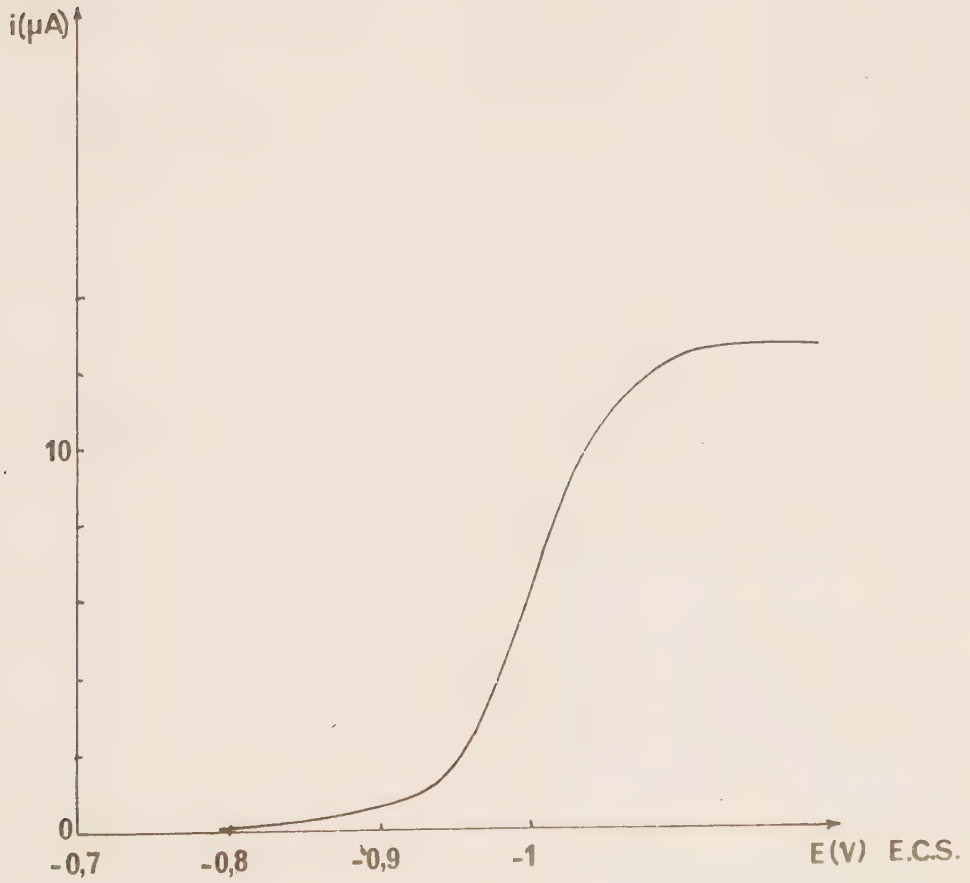


FIGURE IV - 4

Polarogramme de O=N-N(CH_2-COOH)$_2$ C = 10^{-3} M

Tampon sulfate pH = 1,95.

du milieu ne détruise pas ces nitrosamines, puisque, en acidifiant à nouveau on obtient des polarogrammes comparables aux précédents. De pH 0,3 à 1,95 les pentes des droites $E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$ sont respectivement de 15 et 8 mV par unité de pH pour (D) et (E) ; aux pH supérieurs à 1,95, $E_{\frac{1}{2}}$ est indépendant du pH (figure 5).

Rappelons le mécanisme de réduction de ce type de composé selon H. LUND : en milieu acide on observe une vague à 4F correspondant à la réduction de la forme protonée et conduisant à une hydrazine dissymétrique.

$$\left[RR'\text{-}N\text{-}N{=}O\right] H^+ + 4\ e + 3\ H^+ \longrightarrow \left[RR'N\text{-}NH_2\right] H^+ + H_2O$$

La vérification en a été effectuée dans le cas de (D) par électrolyse à potentiel contrôlé (-1,1 V) correspondant au palier de la vague à 4 F : on obtient l'acide hydrazinodiacétique dissymétrique.

3°) Dérivé nitré.

La réduction des composés C nitrés donne généralement (12) (13) (14) deux vagues cathodiques, respectivement de 4 F, avec formation d'une hydroxylamine substituée et de 2 F conduisant au dérivé aminé.

Le comportement polarographique des nitramines est différent. LAVIRON et FOURNARI (15) ont observé en milieu acide la réduction en une seule vague de 6 F, avec formation d'une hydrazine dissymétrique.

$$RR'N\text{-}NO_2 + 6\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow RR'N\text{-}NH_2 + 2\ H_2O$$

Nous avons obtenu de la même manière ($R = R' = -CH_2COOH$) $H_2N\text{-}N(CH_2COOH)_2$ qui résulte également de la réduction de (D) ; $E_{\frac{1}{2}}$ varie linéairement avec le pH.

En milieu neutre et alcalin, les nitramines étudiées par LAVIRON et FOURNARI présentent une première vague de 2 F correspondant à la formation du dérivé nitrosé suivant :

$$RR'N\text{-}NO_2 + 2\ e + 2\ H^+ \longrightarrow RR'N\text{-}N{=}O + H_2O$$

suivie d'une deuxième à 2 F, due à la réduction de la nitrosamine formée au premier stade

$$2\ RR'N\text{-}N{=}O + 4\ e + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ RR'NH + N_2O + 4\ OH^-$$

Dans notre cas, au contraire, lorsque le pH croît au-delà de 3,5, la vague s'étale, puis disparaît, quoique en milieu alcalin la nitramine ne soit pas détruite, puisqu'en acidifiant, on retrouve le polarogramme.

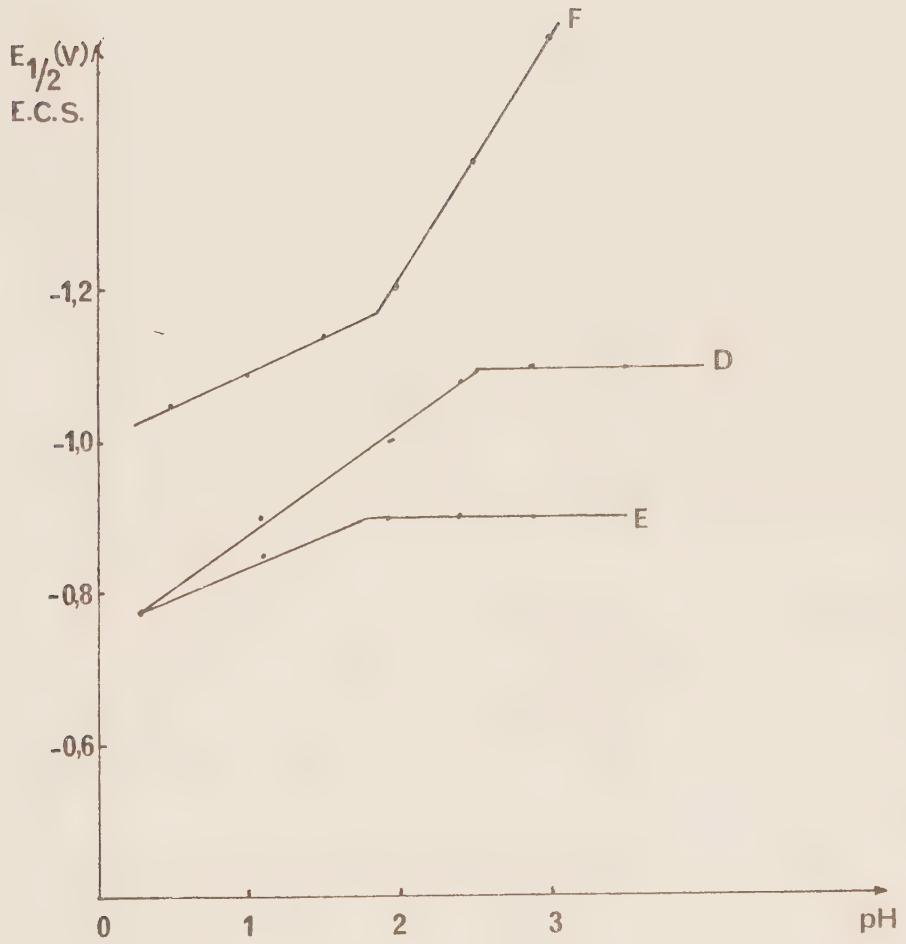


FIGURE IV - 5

D - O=N-N(CH_2COOH)

E - HOOC-CH_2-N(N=O)-NH-CH_2-COOH

F - O_2N-N(CH_2COOH)$_2$

$E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$

En conclusion, l'oxydation anodique des dérivés de l'hydrazine fait intervenir quatre électrons ; il y a formation d'un composé avec le mercure. Les acides nitrosodiacétiques sont plus facilement réductibles par polarographie que l'acide nitroiminodiacétique. La réduction électrochimique de ces composés est une voie d'accès aux hydrazines dissymétriques.

C - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

L'étude I.R. a été entreprise pour établir la structure des dérivés de l'hydrazine (A, B, C).

En général, il apparaît deux bandes d'absorption entre 3400 et 3100 cm^{-1} pour la vibration de valence ν_{NH} dans les composés symétrique A et dissymétrique B de l'hydrazine. Mais pour le premier, il est possible que les deux bandes de valence de NH se superposent ou que l'une soit très faible. Ainsi observe-t-on une seule bande pour (A) et deux bandes pour (B) correspondant aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de NH_2. WANNAGAT, HOFLER et BURGER (16), dans une étude comparée de la 1,1 bis triméthylsilylhydrazine, et de la 1,2 bis triméthylsilylhydrazine, ont trouvé une seule bande dans le cas du composé symétrique pour la fréquence de NH et trois bandes pour le composé dissymétrique (ν_{NH}, $\nu_{as}NH_2$, $\nu_{s}NH_2$).

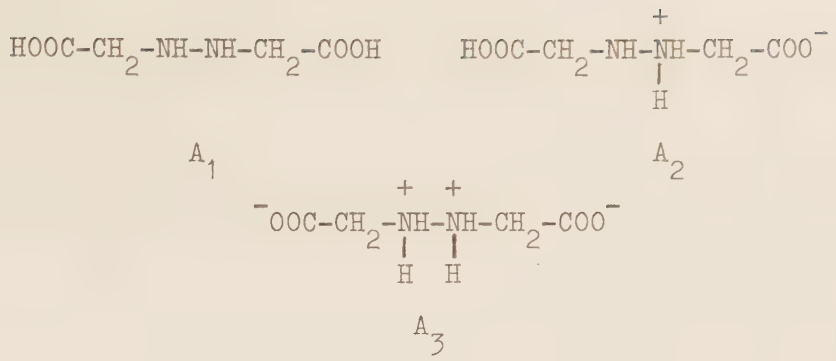
La structure dipolaire à l'état solide des acides aminés du type glycine a été établie par de nombreux auteurs (17) (18) et plus récemment par A. NOVAK et Collaborateurs (19) (22). Les acides hydrazinodicarboxyliques étudiés semblent se comporter de même.

Il apparaît que l'un des atomes d'azote de la liaison N-N est fortement protoné dans les acides hydrazinodiacétique et phénylhydrazinoacétique ; on observe ainsi deux bandes vers 2775 et 2700 cm^{-1} qui sont absentes dans les spectres du composé deutéré et du sel de sodium.

La technique utilisée est celle de la pastille de KBr. Les spectres I.R. ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 125.

1°) Acide hydrazinodiacétique symétrique.

On peut proposer les structures suivantes pour l'acide hydrazinodiacétique symétrique.



A_1 A_2 A_3

Les deux dernières formes impliquent une structure dipolaire et exigent la présence des fréquences caractéristiques du groupement NH_2^+ et des groupements COO^- des sels acides du type (R-COOH ... $^-$OOC-R) M^+, M étant un métal alcalin.

a) Résultats expérimentaux.

Les figures 6, 7 et 8 représentent les spectres I.R. de l'acide hydrazinodiacétique symétrique, du dérivé deutéré et du sel disodique. Le tableau III donne la fréquence en nombre d'onde, l'intensité relative et l'attribution des bandes d'absorption.

b) Discussion.

Etude de la région 4000-1800 cm^{-1}.

Pour l'acide, cette région est caractérisée par un massif dans lequel la bande de vibration de valence NH est identifiée à 3125 cm^{-1} ! Dans le sel de sodium cette bande se trouve à une fréquence plus élevée 3260 cm^{-1}, ce qui serait dû à une liaison hydrogène abaissant la fréquence NH dans le cas de l'acide. Ces bandes se déplacent à 2250 cm^{-1} dans le composé deutéré. On observe, en outre, deux bandes à 2775 et 2700 cm^{-1} disparaissant dans les spectres du sel de sodium et du composé deutéré ; elles sont probablement en relation avec la structure NH_2^+ (23). Les autres situées à 2960 et 2920 cm^{-1}, insensibles à la deutération sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique du groupement CH_2. On observe de plus entre 2600 et 2350 cm^{-1} plusieurs bandes d'intensité moyenne que certains attribuent à des liaisons hydrogène COOH .... $^-$OOC non symétriques (24), mais elles peuvent également correspondre à NH associé par exemple NH ... $^-$OOC ; elles sont déplacées dans le composé deutéré, se situant alors entre 2085 et 2000 cm^{-1}.

Etude de la région 1800-500 cm^{-1}.

Le spectre de l'acide hydrazinodiacétique symétrique présente une bande à 1735 cm^{-1} correspondant à la vibration COOH non ionisé. En

Fig. 6 - $^{\ominus}OOC-CH_2-H-\overset{\oplus}{N}(H)-NH-CH_2-COOH$

Fig. 7 - $DOOC-H_2C-D-N-ND-CH_2-COOD$

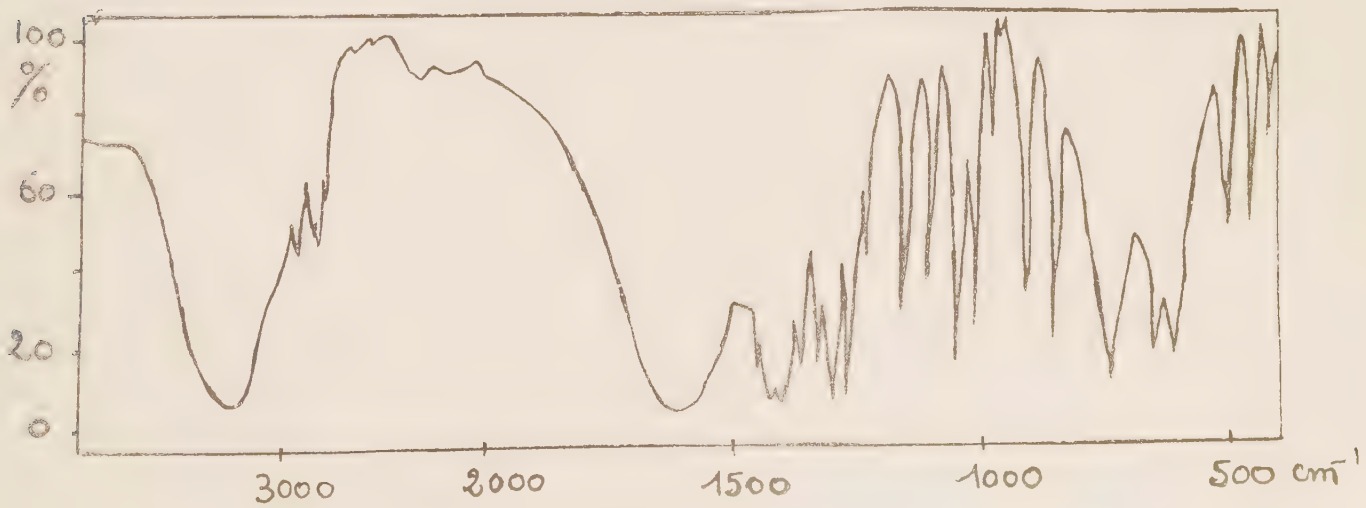


Fig. 8 - $NaOOC-CH_2-NH-NH-CH_2-COONa$

TABLEAU - III -

Attribution	$^{-}OOC-CH_2-\overset{+}{N}H_2-NH-CH_2-COOH$		
	AH_2	AD_2	ANa_2
νOH	3 400 TL		3 400 TL
νNH	3 125 m		3 260 F
νas CH_2	2 960 m	2 960 F	2 940 f
νs CH_2	2 920 f	2 940 m	2 920 m
ν$\overset{+}{N}H_2$	2 775 f	—	—
	2 700 f	—	—
COOH — — — ^{-}OOC	2 600	—	—
νNH associé	— 2 350		
νND		2 250 m	
		2 135 m	
νOD-OOC		2 085 f	
		2 000 f	
νCOOH, COOD	1 735 F	1 680 F	—
νa COO^-	1 615 F	1 620 m	1 605 TF
δNH	1 545 f	—	1 540 f
δ$\overset{+}{N}H_2$	1 515 m		1 518 f
δCH_2	1 435 f	1 440 f	1 445 m
	1 425 m	1 425 m	1 435 f
νs COO^-	1 410 f	1 403 F	1 400 F
δOH	1 385 mL	—	—
ρw CH_2	1 325 f	1 325 f	1 330 m
	1 285 F	1 290 F	1 300 F
δOD	—	1 250 f	—
ρt CH_2	1 230 m	1 240 m	1 240 m
ρt ($\overset{+}{N}H_2$)	1 190 F	—	1 195 f
δND	—	1 150 F	—
νN — N	1 130 f		1 150 m
νC — N	1 100 m	1 095 F	1 100 F
νa C — N — N	1 060 f	1 055 Tf	1 040 m
νa C — C — N	1 040 f	1 035 m	
	1 000 f	1 000 Tf	1 015 F
δOH	990 f		
ρw ($\overset{+}{N}H_2$)	970 f		970 m
ρrCH_2	965 m	965 m	950 f
νN — N	930 f	915 f	910 F
νC — N	925 f	905 m	870 f
	915 m	890 f	
*νs*C — N — N	870 m	855 f	850 F
*νs*C — C — N	840 f	835 f	
δCOO^-	770 e	805 m	735 F
ρw COO^-	630 FL	640 mL	645 F
ρt COO^-	520 mL	—	500 F

plus deux bandes situées vers 1385 et 960 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations de déformation de OH ; elles disparaissent dans les spectres du sel de sodium et du composé deutéré. On observe, en outre, deux bandes à 1615 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes de vibration antisymétrique et symétrique du groupement COO^-. Il existe d'autre part des bandes qui peuvent être attribuées à des harmoniques du groupement carboxyle (25) : les bandes vers 1290 et 1250-1262 cm^{-1}.

sont respectivement attribuées à 2 δ COO^- et δ O-C=O et π COO^-. La vibration de déformation δ $\overset{+}{N}H_2$ se trouve à 1545 cm^{-1} ; elle est déplacée à 1515 cm^{-1} pour le sel disodique et à 1150 cm^{-1} dans le cas du composé deutéré. Les vibrations de déformation δ et ρt du groupement CH_2 sont identifiées vers 1435 et 1230 cm^{-1}.

La région 1130-1100 cm^{-1} présente plusieurs bandes dues aux vibrations du squelette ν_{N-N}, ν_{C-N}, ν_{C-C}, ν_a C-N-N et ν_a C-C-N. Plusieurs bandes vers les basses fréquences sont attribuées à la déformation du groupement δ COO^- à 770 cm^{-1} ρw COO^- à 630 cm^{-1} et ρ_r à 520 cm^{-1} . On a ainsi pu mettre en évidence pour le composé étudié la présence des groupements $\overset{+}{N}H_2$, COOH et COO^- qui sont seuls compatibles avec la formule A_2.

2°) Acide hydrazinodiacétique dissymétrique.

Cet acide possède une structure dipolaire analogue à celle que nous avons montréeprécédemment dans la formule A_2.

a) Résultats expérimentaux.

Les figures 9 et 10 montrent les spectres infrarouges de l'acide hydrazinodiacétique et de son sel de baryum. Le tableau IV donne la fréquence en nombre d'onde, l'intensité relative et l'attribution des bandes d'absorption.

b) Discussion.

Les spectres des acides symétrique et dissymétrique sont peu différents sauf dans la région 3400-3100 cm^{-1} où le spectre du sel de baryum du dérivé dissymétrique présente trois bandes à 3320, 3250 et 3230 cm^{-1}. Ces pics sont masqués dans l'acide où l'on observe qu'une seule bande à 3115 cm^{-1} ; le même phénomène se produit dans le cas de la glycine, de son sel de sodium et ses chélates (26). La première bande est attribuée à la vibration ν_{as} NH_2, les deux autres à ν_s NH_2 et NH(2 δ). La présence de cette troisième bande n'est pas rare on la trouve souvent dans les acides aminés et surtout leurs chélates (27) ; elle est due à un harmonique de la vibration de déformation.

Le spectre du composé dissymétrique présente donc une bande supplémentaire qui permet de le différencier de son isomère ; une différence analogue a été constatée avec les 1,1 et 1,2 bis triméthylsilylhydrazines (16).

Fig. 9 - $H_2N-\overset{\oplus}{N}H(CH_2-COO^{\ominus})(CH_2-COOH)$

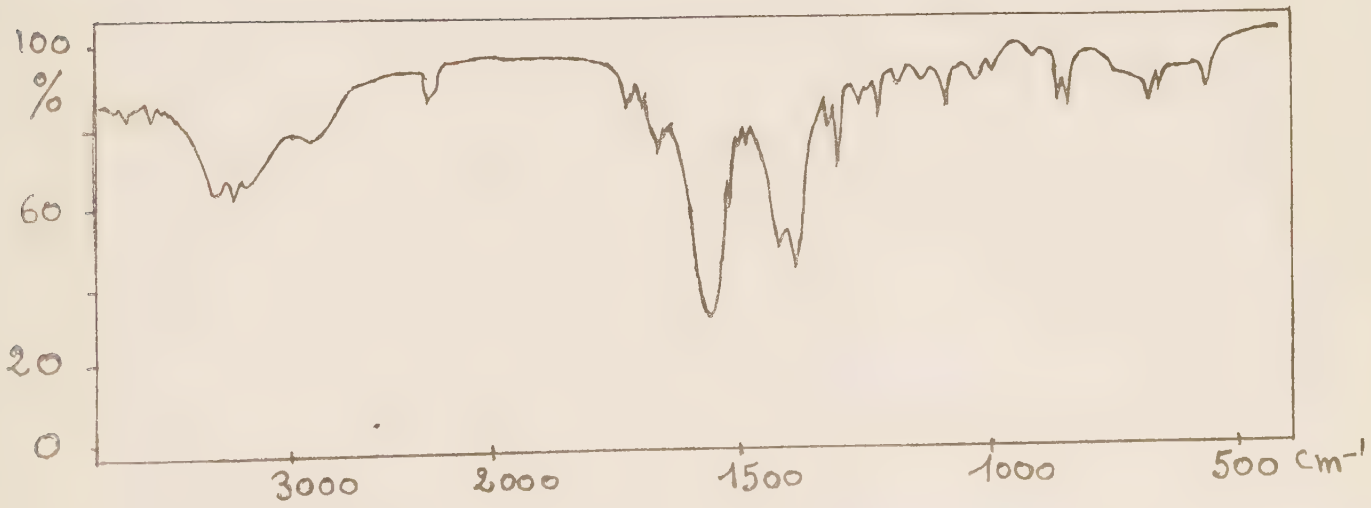
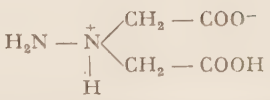


Fig. 10- $H_2N-N(CH_2COO^{\ominus})(CH_2-COO^{\ominus})$

TABLEAU - IV -



Attribution	AH_2	ABa
νOH	3 440 L	
νNH_2	3 240 f	3 320 m
	3 200 e	3 250 f
	3 115 F	3 230 m
$\nu asCH_2$	2 950 m	2 950 f
νsCH_2	2 920 f	2 920 f
$\nu \overset{+}{N}H$	2 770 f	—
	2 700 f	—
COOH — — — $^-$OOC	2 680-2 350	—
νNH associé		
νCOOH	1 735 F	—
$\nu aCOO^-$	1 615 F	1 575 TF
δNH_2	1 550 f	1 548 m
	1 515 m	1 520 f
δCH_2	1 440 f	1 440 f
	1 430 m	1 425 f
$\nu sCOO^-$	1 410 f	1 405 F
δOH	1 390 mL	—
ρwCH_2	1 330 f	1 335 m
ρtCH_2	1 285 F	1 320 F
	1 230 m	1 235 m
$\rho t(NH_2)$	1 190 F	1 200 m
νN — N	1 130 f	1 145 m
νC — N	1 100 m	1 100 m
νaC — N — N		
νaC — C — N		1 040 m
	1 000 f	1 005 f
δOH	995 f	
ρrCH_2	980 f	960 f
	965 m	925 m
νN — N	940 f	900 f
νC — N	930 f	890 f
νsC — N — N	915 m	870 f
νsC — C — N	870 m	
	840 F	855 F
δCOO^-	770 e	700 F
$\rho wCOO^-$	630 FL	630 f
$\rho tCOO^-$	520 mL	570 m

3°) Acide phénylhydrazinoacétique.

a) Résultats expérimentaux.

Les figures 11 et 12 montrent les spectres I.R. de l'acide et de son sel de potassium. Le tableau V donne la fréquence en nombre d'onde, l'intensité relative et l'attribution des bandes d'absorption.

b) Discussion.

Région 4000-1700 cm^{-1}

Le spectre de l'acide présente deux bandes dans cette région, l'une de moyenne intensité vers 3240 cm^{-1} et l'autre un faible épaulement

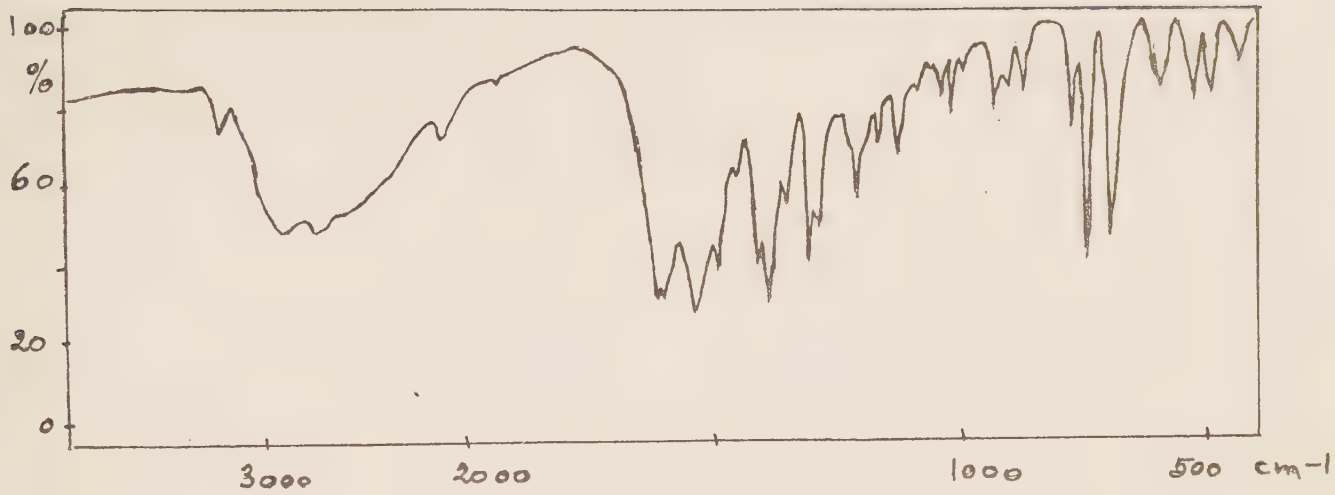


Fig. 11 $C_6H_5-NH-\overset{\oplus}{N}H(H)-CH_2-COO^{\ominus}$

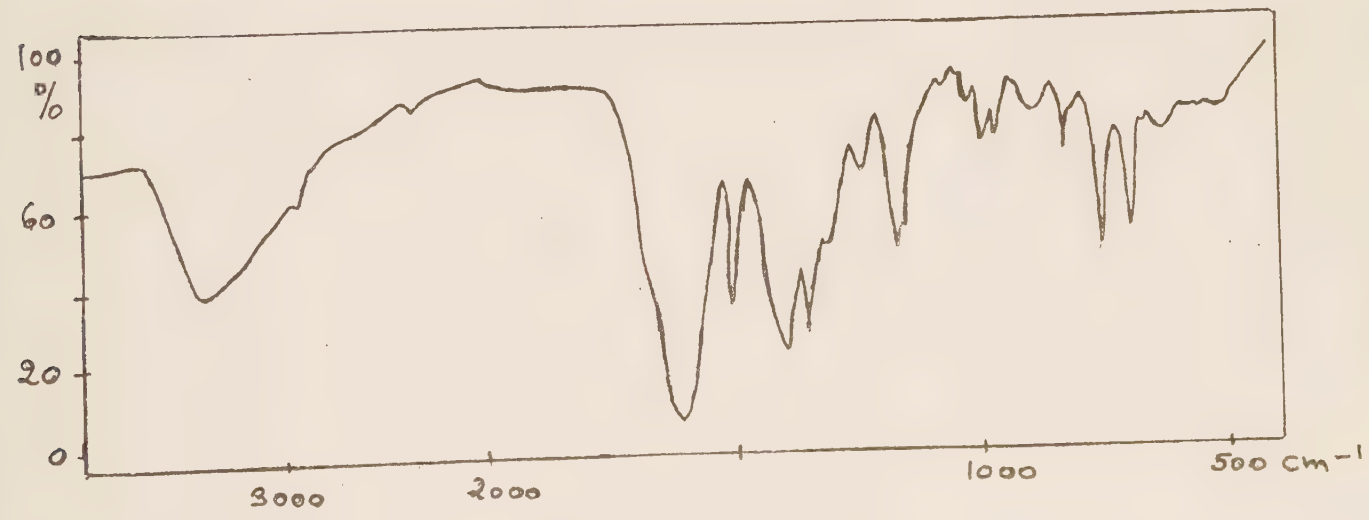


Fig. 12 $C_6H_5-NH-NH-CH_2-COO^-$

vers 3210 cm^{-1}. Elles sont attribuées à la vibration de valence de NH. Deux bandes à 2760 et 2100 cm^{-1} absentes dans le sel monopotassique sont probablement dues à la structure dipolaire de l'acide et impliquent la protonation d'un atome d'azote ; la première est analogue à celle observée pour l'acide hydrazinodiacétique. Certains auteurs ont attribué la seconde à 2100 cm^{-1} à ν^{+}_{NH}, dans le cas de la phénylglycine notamment (28). Dans la région 2600-2100 cm^{-1} plusieurs bandes, absentes dans le

TABLEAU - V -

Attribution	$C_6H_5NH-\bar{N}H-CH_2-COO$ H	
	AH	AK
νNH	3 240 m	3 380 F
	3 210 ef	
νΦ	3 060 f	3 060 f
	3 030 f	3 030 f
νaCH_2	2 960 f	2 950 f
νsCH_2	2 930 m	2 920 m
$\nu\bar{N}H_2$	2 760	
	2 100	
νNH associé	2 600-2 100	
	1 618 F	1 620 F
$\nu aCOO^-$	1 600 TF	1 590 tF
νΦ	1 580 f	1 580 f
	1 545 m	1 555 f
δNH	1 535 m	1 535 f
νΦ	1 500 m	1 495 F
νΦ	1 455 m	1 470 f
	1 440 f	1 435 f
δCH_2	1 415 m	1 420 f
$\nu sCOO^-$	1 390 tF	1 395 F
	1 360 m	1 380 F
	1 310 F	1 340 m
ρwCH_2	1 300 f	1 310 f
	1 290 m	1 300 f
	1 250 f	
ρtCH_2	1 225 f	1 235 m
$\rho t\bar{N}H_2$	1 210 F	—
	1 165 m	1 160 tF
δCH	1 155 f	1 145 f
νN — N	1 130 F	1 125 f
νC — N	1 100 f	1 110 f
Φ	1 085 f	1 075 f
	1 060 f	
$\nu aC-N-N$	1 040 m	1 040 f
$\nu aC-C-N$	1 015 F	1 020 f
	1 000 f	
	990 m	990 m
$\rho w\bar{N}H_2$	970 f	
	960 f	960 m
νN — N + ρrCH_2	930 F	930 f
νC — N	900 m	890 mL
$\nu sC-N-N$	870 m	825 m
$\nu sC-C-N$	810 f	810 f
δCOO^-	775 F	
Φ	745 tF	750 tF
	695 tF	690 tF
	615 m	660 f
$\rho wCOO^-$	595 m	625 f
	580 f	610 f

spectre du sel de potassium, ont été attribuées à ν_{NH}^{+} associé.

En nous référant d'une part au spectre du benzène et d'autre part aux indications données par BELLAMY (29) nous avons pu attribuer certaines des bandes dues au noyau aromatique. Dans la région de 3000 cm^{-1} ce sont les bandes de faible intensité à 3060 et 3030 cm^{-1}.

Région 1700-600 cm^{-1}

L'acide phénylhydrazinoacétique n'a qu'une seule fonction acide et l'absence de bande vers 1710 cm^{-1} implique que le composé ne possède pas de groupement carboxyle non ionisé. Seule la vibration de valence antisymétrique de COO^{-} à 1600 cm^{-1} est observable. La vibration de valence symétrique de COO^{-} apparaît à 1390 cm^{-1}. La vibration de déformation de NH correspond à deux bandes situées vers 1545 et 1535 cm^{-1} pour l'acide et vers 1555 et 1535 cm^{-1} pour le sel de potassium. Les bandes caractéristiques du groupement aromatique monosubstitué apparaissent l'une vers 1085 cm^{-1} et les deux autres vers 745 et 695 cm^{-1}.

La présence de plusieurs bandes entre 2800 et 2100 cm^{-1} correspondant aux vibrations du groupement $\overset{+}{N}H_2$ et celle à 1600 cm^{-1} (ν_a COO^{-}) permet de conclure à la structure dipolaire de cet acide.

Remarques :

Comparés aux aminoacides typiques (glycine, alanine), les maximums d'absorption U.V. sont très fortement déplacés vers les grandes longueurs d'onde. La présence de deux chromophores contigus déplace la bande vers le visible de façon importante. H. LEY et B. ARENDS (30) ont observé une élèvation de l'extinction sans changement de longueur d'onde lorsque les chromophores sont séparés par des CH_2. Les spectres U.V. des acides hydrazinodiacétique symétrique et hydrazinodiacétique dissymétrique révèlent une différence non dans la position du maximum de la bande d'absorption, mais dans son intensité comme le montre les caractéristiques des spectres :

1,1	H_2(HDA)	λ = 282 nm	ε = 43
1,2	H_2(HDA)	λ = 282 nm	ε = 92

Le spectre d'absorption U.V. de la phénylhydrazine n'est pas modifié par la substitution d'un hydrogène par un groupe CH_2-CO_2H, ce qui est en accord avec une substitution β (31).

La solubilité des composés étudiés est tout à fait comparable à celle des acides aminés. Sous l'influence de la chaleur les produits se décomposent. On observe des points de fusion élevés. Ces caractères physiques sont en faveur d'une structure dipolaire généralement admise pour les aminodiacides.

IV - COMPLEXES DE Cr (III) AVEC L'ACIDE 1,2 HYDRAZINODIACETIQUE.

A - INTRODUCTION

Les complexes de l'acide 1,2 hydrazinodiacétique H_2(HDA) ont été beaucoup moins étudiés que ceux formés avec les coordinats IDA, EDTA et NTA. Cependant, TICHANE et BENNETT ont déterminé les constantes de formation des complexes de ce ligande avec divers ions divalents (32) H_2(HDA) forme des complexes moins stables que les complexes avec IDA, EDTA ou NTA. Plusieurs auteurs ont utilisé ce coordinat en chimie analytique, mais il s'est révélé peu efficace dans la séparation des lanthanides (33) (34) (35). Les complexes du Tl et des terres rares ont été également étudiés (36) (37).

L'hydrazine elle-même forme de nombreux composés de coordination, bien que leur nombre soit quelque peu limité par l'action réductrice du coordinat (38). C'est ainsi que les complexes de Co (III) ne sont pas connus. Quelques complexes du Cr (II) parmi les plus stables envers l'oxydation contiennent de l'hydrazine ; les propriétés réductrices de l'hydrazine sont responsables en partie de cette stabilité. La composition et la structure de $Cr(N_2H_4)_2Cl_2$, préparé pour la première fois par W. TRAUBE et W. PASSARGE (39) ont été très discutées (40)-(43). L'hydrazine et ses dérivés alkylés et phénylés sont potentiellement monocoordinateurs, bicoordinateurs ou peuvent former un pont entre deux ions métalliques. Cependant, l'existence de chélates où l'hydrazine serait bicoordinateur, formant un cycle à trois éléments n'est pas certaine.

B - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

L'application de la méthode des variations continues à pH 2,2 montre la formation d'un composé à rapport ligande/Cr = 1 (figure 13). A un pH plus élevé (pH = 3,6) l'application de cette méthode montre un décalage de la position du maximum qui suggère la formation d'un deuxième complexe plus riche en ligande.

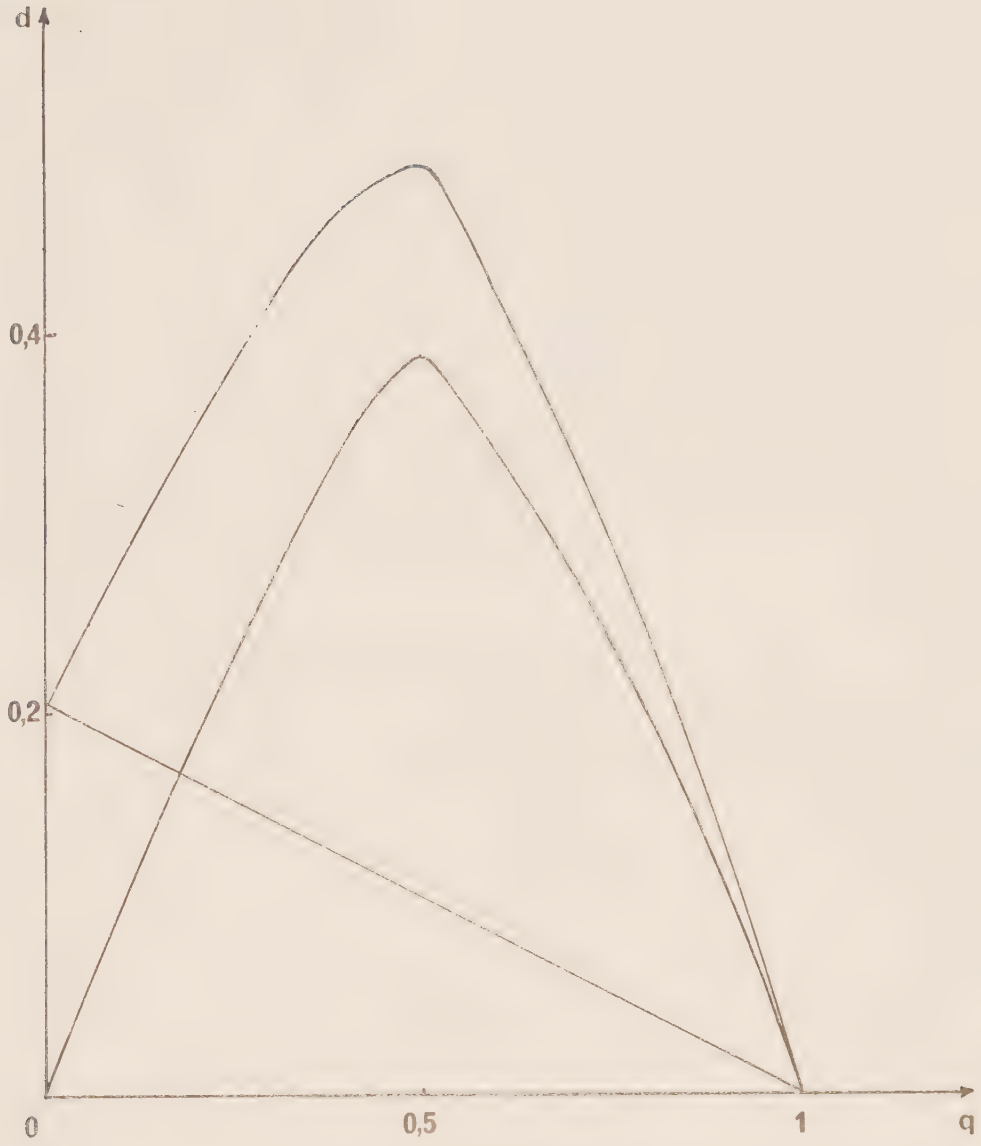


FIGURE IV - 13

Système Cr (III) - H_2(HDA)

Application de la méthode de JOB

λ = 540 nm pH = 2,2

C - PREPARATION DES COMPOSES

a) Complexe de composition L/M = 1

A pH 2,5 $Cr(HDA)(H_2O)_3^+$ ne se forme jamais seul.

Le ligande étant peu soluble dans l'eau on dissout 10^{-2} mole de $H_2(HDA)$ dans 20 ml d'eau contenant 10^{-2} mole de $KHCO_3$. La solution est dégazée puis on ajoute sous argon 10^{-2} mole de $Cr(NO_3)_3$. La solution initialement bleue se colore en violet rapidement, indiquant la formation du complexe de Cr (III). Le pH est ajusté vers 3 avec $KHCO_3$. Le complexe de Cr (III) de composition 1/1 est obtenu après séparation sur résine cationique (DOWEX 50 WX8 20-50 mesh forme ionique Na^+).

On obtient d'abord une solution rouge non retenue par la résine. Cette fraction contient le complexe 2/1 identifié par son spectre visible et par polarographie. Une deuxième fraction obtenue par élution avec NaCl 0,1 M contient le complexe 1/1. On observe en haut de la colonne un anneau bleu correspondant à $Cr(H_2O)^{3+}$. Il n'a pas été possible d'obtenir 1/1 à l'état solide.

b) Complexe de composition L/M = 2

On dissout 2.10^{-2} mole de $H_2(HDA)$ dans 20 ml d'eau contenant 2.10^{-2} mole de $KHCO_3$. On dégaze la solution, puis on ajoute sous argon 10^{-2} mole de Cr (III). Le pH est ajusté à 5 avec $KHCO_3$. La solution initialement bleue se colore très rapidement en rouge, preuve de la formation du complexe de Cr (III). Le sel de potassium est extrêmement soluble dans l'eau et il n'a pas été possible de l'obtenir pur à l'état solide. Envers les bases le complexe $Cr(HDA)_2^-$ est très réactif.

En effet, lors du titrage instantané de ce composé par une base on obtient un point d'équivalence pour un OH^- par atome de Cr (III), ce qui implique la substitution rapide d'un groupement CH_2-COO^- coordiné au chrome par OH^-.

Il est bien connu que la formation de complexes de Cr (III) est lente à température ordinaire. A cet égard la formation de complexes de Cr (III) avec l'acide hydrazinodiacétique est très particulière puisque la réaction se fait en quelques secondes. Il est probable que ce comportement est lié au caractère réducteur du coordinat. Le Cr (II) présent dans la solution en faible quantité catalyserait la réaction de formation du complexe de Cr (III). L'hydrazine elle-même qui possède un caractère réducteur plus marqué conduit à un résultat semblable.

D - ETUDE POLAROGRAPHIQUE

Les complexes de Cr (III) sont obtenus directement dans le vase à polarographie par addition de Cr (II) dans un tampon contenant un excès de coordinat, puis oxydation des complexes de Cr (II).

La réduction des complexes 1/1 et 2/1 a lieu en deux étapes. Le polarogramme se compose de deux vagues de hauteur 1e et 2e. La première correspond à la réduction de Cr (III) + e $\longrightarrow$ Cr (II). En tampon acétate de pH 4,3 $Cr(HDA)(H_2O)_3^+$ est réduit réversiblement en $Cr(HDA)(H_2O)_3$. Les vagues sont des vagues de diffusion. Les $E_{\frac{1}{2}}$ sont suffisamment séparés pour identifier les différents complexes : $Cr(H_2O)_6^{3+}$ = -0,78 V, $Cr(HDA)(H_2O)_3^+$ = -0,99 V, $Cr(HDA)_2^-$ = -1,16 V. A pH 4,3 le composé 1/1 ou 2/1 n'existe pas seul. La figure 14 représente le polarogramme d'un mélange de composés 1/1 et 2/1 à ce pH. En tampon acétate de pH 5,4 (fig.15) le composé 2/1 existe seul.

Le tableau donne le $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH.

pH	3,60	4,30	4,80	5,40	6,86	7,62	7,85	8,20
$-E_{\frac{1}{2}}$ V	0,99	0,99	1,16	1,26	1,28	1,28	1,28	1,28
	1,20	1,20						

TABLEAU VI

$E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$

Le ligande $H_2(HDA)$ est utilisé comme tampon à pH voisin de 7. Dans ces conditions la réduction de $Cr(HDA)_2^-$ est quasi réversible. Cette réversibilité résulte d'une même composition chimique des formes oxydées et réduites.

P. GOUZERH (44) a montré qu'il était possible de différencier par polarographie des composés cis ou trans. Ainsi dans un tampon acétate de pH = 4 le polarogramme du complexe cis $Cr(IDA)_2^-$ présente une vague de réduction de hauteur 1e. ($E_{\frac{1}{2}}$ = -1,25). Dans les mêmes conditions le complexe trans $Cr(MIDA)_2^-$ est réduit en une étape à 3e ($E_{\frac{1}{2}}$ = -1,50).

Le $E_{\frac{1}{2}}$ du complexe $Cr(HDA)_2^-$ est l'indice d'une structure cis qui est confirmée par ailleurs dans l'étude des spectres visibles. En tampon acétate de pH 5,4 le complexe de Cr (III) et d'hydrazine se réduit plus facilement que le précédent, $E_{\frac{1}{2}}$ = -1,08 V. Cette réduction est irréversible contrairement aux complexes formés avec $H_2(HDA)$.

FIGURE IV - 14

Polarogramme des complexes de Cr (III) et H_2(HDA) en présence d'un excès de coordinat.

$\left|Cr^{3+}\right| = 2.10^{-3}$ M $\left|H_2(HDA)\right| = 2.10^{-2}$ M pH = 4,3

FIGURE IV - 15

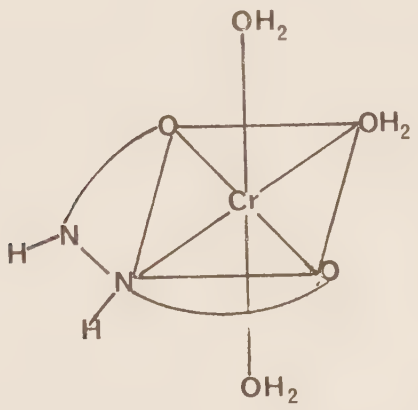
Polarogramme du composé $Cr(HDA)_2^-$ à pH = [illegible]

$|Cr|$

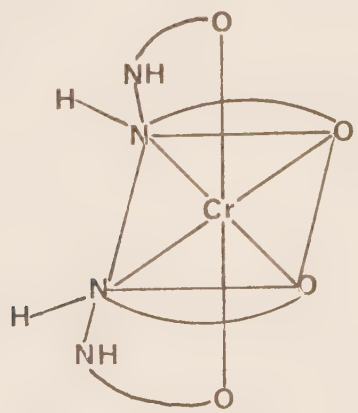
E - SPECTRES ELECTRONIQUES.

La figure 16 représente le spectre des composés L/M = 1 et L/M = 2. La formation d'un cycle à trois éléments est peu probable. Ainsi nous pensons que le ligand est tricoordinateur ; un des atomes d'azote n'étant pas coordiné au Cr (III).

Le complexe cationique formé en milieu acide $Cr(HDA)(H_2O)_3^+$ est un complexe aquo dans lequel trois sites de coordination non occupés par le ligand sont occupés par des moléculés d'eau.



La position des bandes d'absorption du complexe anionique (λ_I = 511 nm, λ_{II} = 377 nm) est en faveur d'une structure cis dans laquelle deux atomes d'azote coordinés occupent des positions voisines (cf chapitre II).



F - CONCLUSION.

L'acide 1,2 hydrazinodiacétique forme en milieu acide, avec Cr(III) un complexe cationique $Cr(HDA)^+$. La vitesse de formation du complexe est rapide, ce qui est remarquable dans le cas du Cr (III). Le domaine de stabilité de ce complexe est restreint. En réalité il se forme en milieu faiblement acide (pH $\simeq$ 5) un complexe anionique $Cr(HDA)_2^-$. Les

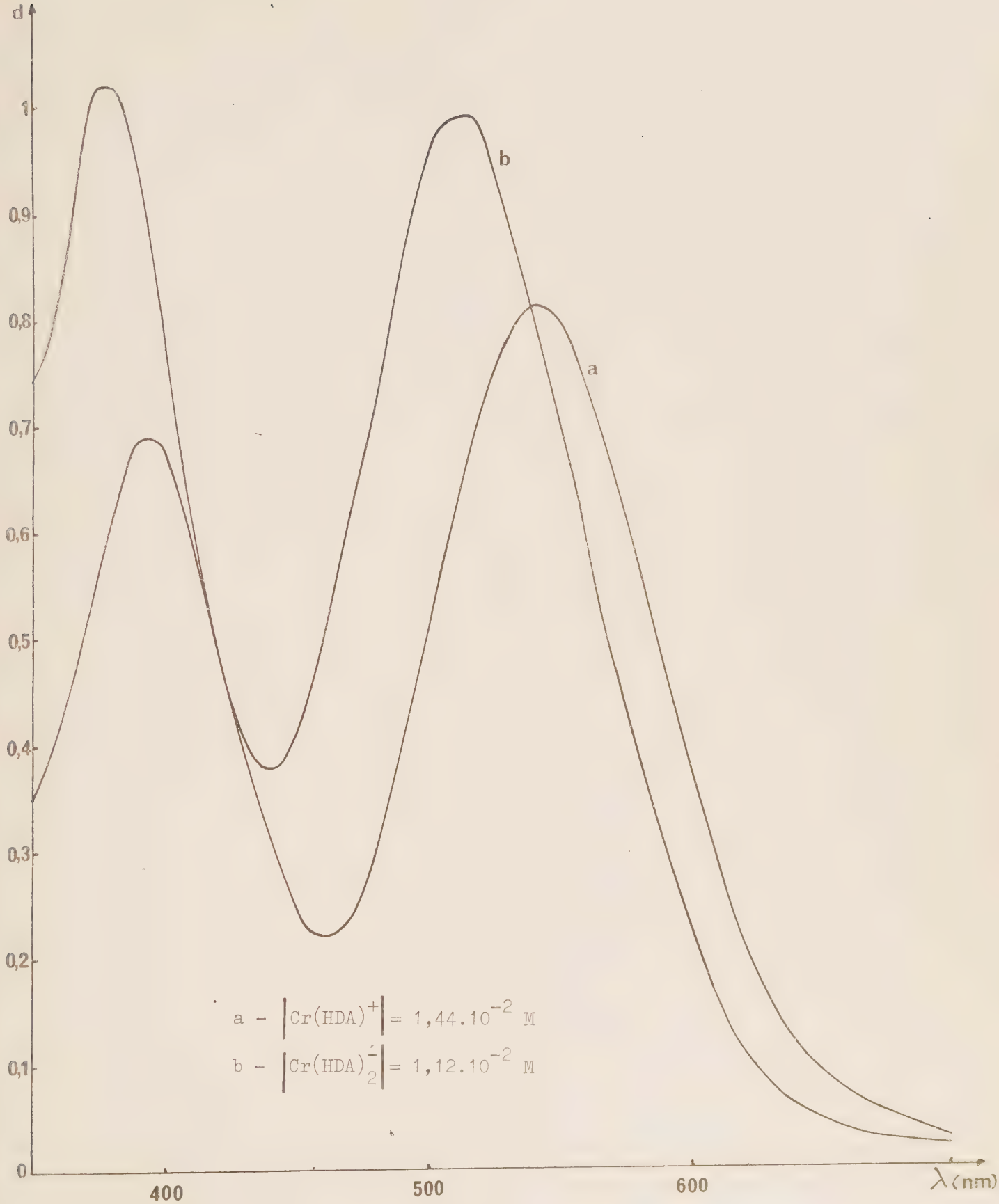


FIGURE IV - 16

Spectres électroniques des complexes d Cr(III) et H$_n$(HDA)

deux composés possèdent des $E_{\frac{1}{2}}$ suffisamment séparés pour être dosés. Dans le complexe $Cr(HDA)_2^-$ deux atomes d'azote n'appartenant pas au même ligand occupent des positions voisines.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. BAILEY et W. READ, J. Amer. chem. Soc., 36, 1914, 1756.

2 - M. BUSH, Ber., 36, 1903, 3882.

3 - J. DUBSKY et M. SPRITZMANN, J. Prakt. chemie, 96, 106.

4 - A. FRANCHIMONT et J. DUBSKY, Rec. Travaux chim. Pays-Bas, 36, 1916, 80.

5 - S. VIVARELLI, Ann. Chimica (Roma) 41, 1951, 415.

6 - A. ANASTASI, E. MECARELLI et L. NOVACIC, Microchem, Microchim. Acta, 40, 1952, 113.

7 - S. CHABERECK et A. MARTELL, J. Amer. chem. Soc., 74, 1952, 5052.

8 - S.I. ZHDANOV, C.A. 49, 1955, 11470.

9 - Y. NAGATA, I. TACHI et K. KITAO, Coll. Czechoslov. chem. Communs 25, 1960, 3271.

10 - H. LUND, Acta chem. Scandinavica, 1957, 990.

11 - L. HOLLECK et R. SCHINDLER, Z. Electrochem., 62, 1958, 942.

12 - F. PETRU, Coll. Czechoslov. chem. Communs 12, 1947, 620.

13 - W.J. SEAGERS et P.J. ELVING, J. Amer. chem. Soc. 72, 1950, 3241.

14 - W.J. SEAGERS et P.J. ELVING, J. Amer. chem. Soc. 72, 1950, 5183.

15 - E. LAVIRON et P. FOURNARI, Bull. Soc. chim., 1966, 518.

16 - U. WANNAGAT, F. HÖFLER et H. BÜRGER, Monatsh. chem. 96, 1965, 2038.

17 - E. HEINTZ, C.R. Acad. Sc. 201, 1935, 1478.

18 - C. DUVAL et J. LECOMTE, Bull. Soc. chim. 10, 1943, 187.

19 - A. NOVAK, M. COTRAIT, J. JOUSSOT-DUBIEN, et J. LASCOMBE, Bull. Soc. chim., 1965, 1440.

20 - A. NOVAK, M. COTRAIT et J. JOUSSOT-DUBIEN, Bull. Soc. chim., 1965, 1808.

21 - A. NOVAK, M. COTRAIT et J. JOUSSOT-DUBIEN, Bull. Soc. chim., 1965, 2536.

22 - A. NOVAK et M. COTRAIT, Ann. chim., 1966, 263.

23 - L. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules(Methuen, 1962) 238.

24 - D. HADZI et A. NOVAK, Spectrochim. Acta 18, 1962, 1059.

25 - H. BERNSTEIN, Canad. J. chem. 34, 1956, 170.

26 - N. ISRAILY, C.R. Acad. Sc. 262, 1966, 1426.

27 - N. ISRAILY, P. GOUZERH et P. SOUCHAY, Revue de Chimie Minérale 3, 1966, 897.

28 - H. THOMSON, D. NICHOLSON et L. SHORT, Discuss. Faraday Soc. 9, 1950, 222.

29 - L. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules(Methuen,1962)65.

30 - H. LEY et B. ARENDS, Zeit. Phys. chem. B 17, 1932, 177.

31 - D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. chim., 1939, 1599.

32 - R. TICHANE et W. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1957, 1293.

33 - R. WICKERY, J. Chem. Soc., 1954, 385.

34 - F. FITCH et D. RUSSEL, Anal. chem. 23, 1951, 1469.

35 - F. FITCH et D. RUSSEL, Canad. J. chem. 29, 1951, 363.

36 - V. KORNEV, Zh. Fiz. Khim. 46, 1972, 834.

37 - V. KHRAMOV, L. DVORNIKOVA et GALIEV, Zh. Neorg. Khim., 15, 1970, 1791.

38 - F. BOTTOMLEY, Quaterley Reviews 24, 1970, 617.

39 - W. TRAUBE et W. PASSARGE, Ber. 46, 1923, 1505.

40 - F. HEIN et G. BAHR, Z. anorg. allg. chem. 252, 1943, 55.

41 S.M.F. REHMAN et A. MALIK, Z. anorg allg. chem. 323, 1963, 83.

42 - A. EARNSHAW, L.F. LARKWORTHY et K.S. PATEL, Z. anorg. allg. chem. 334, 163.

43 - G. KAUFFMAN et N. SUGISAKA, Z. anorg. allg. chem. 344, 1966, 92.

44 - P. GOUZERH, J. chim. Phys. 68, 1971, 758.

CONCLUSION

Au cours de ce travail la formation de composés de coordination polynucléaires du chrome (III) avec des aminopolyacides a été étudiée.

1 - Nous avons montré que lors de l'introduction d'ions OH^- dans le composé diaquo $CrN(CH_2COO)_3(OH_2)_2$, il y avait ionisation d'une molécule d'eau de coordination en composé monohydroxo qui, en raison du fort pouvoir coordinateur du groupe OH évolue en une espèce binucléaire, où deux ponts OH assurent les liaisons entre deux atomes de chrome. En milieu plus alcalin, les ions OH^- se substituent au coordinat avec élimination d'un de ces groupes par espèce binucléaire, comme le montre l'utilisation de la surface potentiométrique. On aboutit alors à une espèce plus condensée, tétranucléaire, $Cr_4L_2(OH)_8^{2-}$, nécessitant 2 OH par atome gramme de chrome. Une espèce intermédiaire binucléaire a été également mise en évidence.

2 - La stabilité des complexes de Cr (III) avec les homologues supérieurs de l'EDTA dépend de la dimension du cycle chélatant et diminue lorsque n augmente. Ainsi lorsque $n \geqslant 4$ il y a formation de complexes de composition L/M = 1 protonés CrHL ou anioniques CrL^- dans lesquels un seul groupement coordinateur du ligand est coordiné au chrome. Cependant H_4(BDTA) et H_4(HDTA) peuvent être liés à deux atomes de chrome et on obtient dans ce cas des composés binucléaires. Ces complexes sont obtenus par chauffage modéré (35°C) pour éviter la formation d'espèces condensées.

La catalyse au moyen du chrome (II) conduit également à des composés de composition L/M = 1, mais différents des précédents. Avec H_4(BDTA) il se forme, par exemple, un composé dans lequel les deux groupements coordinateurs du ligand sont coordinés au même atome de chrome. Par contre dans les mêmes conditions, on obtient avec H_4(HDTA) une espèce polynucléaire.

En raison de la longueur de la chaine carbonée entre les deux groupements tricoordinateurs, le chauffage d'un mélange équimolaire de coordinat et de chrome (III) vers pH 5 conduit à des espèces polymères dont la masse molaire a été déterminée par ultracentrifugation analytique, mieux adaptée que les titrages potentiométriques à la détermination de

condensations élevées. La condensation dépend de la longueur de la chaine carbonée, mais il n'existe pas de relation entre n et celle-ci. Ainsi pour n = 3 et n = 6 la condensation du polymère formée est faible ; par contre, avec H_4(BDTA) (n=4) il se forme un polymère linéaire contenant environ 450 atomes de chrome.

3 - La substitution d'un groupement acétique à un atome d'hydrogène de l'hydrazine en milieu faiblement alcalin conduit à un dérivé disubstitué symétrique qui a été différencié de son isomère symétrique par spectroscopie IR, spectroscopie électronique et polarographie. La vitesse de formation des complexes de chrome (III) avec l'acide 1,2 hydrazinodiacétique est rapide, ce qui est inattendu, mais cette réactivité s'expliquerait par le caractère réducteur du ligande.Celui-ci tricoordinateur forme avec Cr (III) des complexes de composition L/M = 1 ou 2 qui ont été caractérisées par spectroscopie visible et polarographie.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur RICARD

Prénoms : Alain

né le 7 Aout 1942 à Avignon Dépt : Vaucluse

1ère THESE : " Composés de coordination polynucléaires du chrome(III) avec des aminopolyacides. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.SOUCHAY
EXAMINATEURS.MM.LEFEBVRE
M.QUIVORON

ACADEMIE DE PARIS UNIVERSITE PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 4 JUIN 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc.3e c. 72-09